材料科学与技术丛书

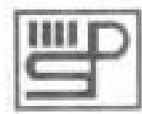
R. W. 卡恩　P. 哈森　E. J. 克雷默　主编

（第4卷）

半导体的电子结构与性能

（英）W. 施罗特尔　主编

科学出版社



材料科学与技术丛书(第4卷)

R.W.卡恩,P.哈森,E.J.克雷默　主编

半导体的电子结构与性能

〔英〕W.施罗特尔　主编

甘骏人　夏冠群　等译

科 学 出 版 社

2001

图字：01-97-1615号

图书在版编目(CIP)数据

半导体的电子结构与性能/〔英〕W．施罗特尔主编；甘骏人、夏冠群等译．-北京：科学出版社，2001
（材料科学与技术丛书；第4卷）
书名原文：Electronic Structure and Properties of Semiconductors
ISBN 7-03-007525-0

Ⅰ．半… Ⅱ．①施… ②甘… ③夏… Ⅲ．①半导体-电子结构 ②半导体-性能 Ⅳ．O471

中国版本图书馆CIP数据核字（1999）第13304号

科学出版社 出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码：100717
涞源印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001年2月第一版 开本：787×1092 1/16
2001年2月第一次印刷 印张：34
印数：1－2 300 字数：785 000

定价：73.00元

（如有印装质量问题，我社负责调换（杨中））

总 译 序

20世纪80年代末，英国剑桥大学的R.W.卡恩教授、德国哥丁根大学的P.哈森教授和美国康乃尔大学的E.J.克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology) 丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于80年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering) 问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果，既深刻阐述了有关的基础理论，具有很高的学术水平，又密切结合生产实际，实用价值较强。

该丛书共19卷(23分册)，分三大部分：第1—6卷主要阐述材料科学的基础理论；第7—14卷重点介绍材料的基本性能及实际应用；第15—19卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域，系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述，并附以大量图表加以说明，使其内容更加全面、翔实，论述也比较严谨、简洁。

有400余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作，从而使该丛书具有很高的权威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献，从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展，我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的1/3，国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此，把该丛书译成中文出版，不但适应我国国情，可以满足广大科技人员的需要，而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此，几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国VCH出版社经过谈判，于1996年10月达成协议，该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面，我们成立了以师昌绪、柯俊、R.W.卡恩为主编，各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量，各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的，他

作为长期从事材料科学研究的学者，十分理解出版本丛书的重大意义，购买本丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的，特此对他表示感谢。另外，本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹，或出自有关课题组和单位，我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的谢意。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员R.W. 卡恩教授，他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀，为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础，它关系着民族复兴的大业。最近几年，我国传统材料的技术改造，以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势，国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等，有的已具有较高水平，但由于这一领域的广泛性和迅速发展，这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求，以及我国生产和研究工作的需要。他山之石，可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下，众煦漂山，集腋成裘，将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信，本丛书的出版，必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世，原著插图及表格中的英文说明一律未译，各卷索引仍引用原著的页码，这些页码大致标注在与译文相应的位置上，以备核查。

由于本丛书内容丰富，涉及多门学科，加之受时间所限，故译文中难免存在疏漏及不足之处，请读者指正。

师昌绪

柯　俊

1998年3月于北京

丛 书 序

材料是多种多样的，如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料，它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念，不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为，而且也用来说明初看起来毫不相干的其它材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学，现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状，定义它的性质和范围，以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术(有时称材料工程)更注重实际。材料技术与材料科学相互补充，主要论及材料的工艺。目前，它已变成一门极复杂的技艺，特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷（事实上对古老的材料）也是如此。于是读者会发现，现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然，其它的书籍中也会论及这些题目，它们往往来自百科全书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家（或想成为专家的人）阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料，而是想创立自己的丛书，以便放在手边经常参考或系统阅读；同时我们尽力加快出版，以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细，而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者，不仅包括材料科学工作者和工程师，而且也针对活跃在其它学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式，有些卷着眼于应用(核材料、生物材料)，有些卷则偏重于性能（相变、表征、塑性变形和断裂）。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中，而有些题材则集中于一专卷内(如有关腐蚀的论述就是编在第 7 卷的一章中，有关粘结的论述则是编在第 12 卷的一章中)。编者们特别注意到卷内与卷间的相互引证。作为一个整体，本丛书完成时将刊出一卷累积的索引，以便查阅。

我们非常感谢 VCH 出版社的编辑和生产人员，他们为收集资料并最后出书，对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的 Peter Gre-

gory 博士和 Deborah Hollis 博士、生产方的 Hans-Jochen Schmitt 经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢 VCH 出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
P. 哈森 (Göttingen)
E. J. 克雷默 (Ithaca)
1991 年 4 月

前　言

本卷是介绍近代半导体物理基本概念的教科书。在本丛书的另一卷，即第16卷，将论述半导体工艺。本卷首先介绍理想半导体的基础，接着叙述确定真实半导体性质的缺陷物理学的概要，然后讨论界面起着关键作用的“人造”半导体，例如异质结、量子阱、量子线和量子点等，最后论及无定形半导体。

本卷各章均从标准教科书概述的基本现象出发，然后对现代半导体研究中应用的机理和概念进行描述和展开。本卷引用的实验数据不求复杂和详细，而是将它们简化成特征量，以表格或图形的形式作为所描述模型的一种例示。

就半导体来说，科学的发展常常明显地依赖于技术的进步，也就是说，基本概念的研究同工艺和技术的改进是紧密相关的。今天，这种相互作用对于科学和技术的进步愈发重要。因此，我们主要依据与半导体技术的相关性来选择本卷的论题。读者可以看到，在本卷的11章中有7章涉及半导体中的缺陷。正是半导体中的缺陷与基质晶格的相互作用产生了微电子器件和光电子器件的基本性质和特征。

第1章和第2章是导论性的章节。在第1章中给出了能带理论的基本原理，这对于理解在周期性固体和非周期性固体中能带的形成是有帮助的。此外，还描述了缓变势的限制和微扰效应。第2章说明了如何从光频跃迁、载流子散射和电学输运（在某些有选择的例子中，也通过非线性输运和非线性光学）的实验观察来研究能带结构。

与金属不同，半导体晶体具有相当开放的结构。金刚石晶体形成的四面体结构的填隙晶格点同正常晶格点具有相同的固定球半径和相同的对称性。因此，半导体（例如硅）中的点缺陷的种类以及它们的相互作用比典型的金属（如铝）要大得多，而且，硅中点缺陷的最近邻原子同铝中的不一样，不形成一个紧密的包壳。因此，可以通过松弛或Jahn-Teller畸变来调整它们的位置以降低总能量，它们可以形成负U-中心或亚稳定结构。一些简单的概念描述了这些特点如何影响缺陷的原子和电子结构。这些都在第3章中提出，并从硅和硒化锌的本征点缺陷的研究开始展开。在第4章中，将这个描述扩展到杂质、硅和化合物半导体中的氮和过渡金属、硅中硫属以及Al_xGa_{1-x}和硅中热施主的DX-中心。局域-非局域难题、亚稳性控制的电荷态和氢的钝化是该章的特别论题。第5章和第11章提出了现有的和将有的各种模型，这些模型主

要描述了硅（某些例子涉及锗和砷化镓）中的热动力学、输运、高温电子结构、非平衡态响应和杂质的淀积和吸收。

第 6 章和第 7 章分别论述位错和晶界，即本征而非其它缺陷。原子实结构、竞争原子实结构的稳定性、原子实中的悬挂键以及位错情况下它们的迁移率等问题，长时间来一直是研究的主要课题。最近，位错同晶界的相互作用、位错同缺陷的相互作用、杂质在位错和晶界上的淀积也已经同这些缺陷的描述结合起来。

在定界有限系统中，系统越小，界面对系统性质的影响就越大。近代器件工艺和外延生长技术已利用这一点来研制器件和“人造”材料，这些器件和材料的特性完全由界面所确定。在第 8 章中，我们将向读者介绍一些用来描述界面的结构性质以及与这些结构有关的电性质的重要概念。当晶格参数的差别以及两种联接的晶体结构的差别变大时，界面结构就会变得更加复杂。

在第 9 章中，将向读者叙述量子输运。利用精细的外延生长技术和微细加工技术已使得量子输运成为可能。图形光刻的 GaAs-$Al_xGa_{1-x}As$ 异质结已用来研究准一维电子气中的 Hall 效应，并发展了一些量子输运的基本概念。

自从 1975 年第一次实现替位掺杂以来，氢化无定形硅已经获得许多应用，成为很有希望的半导体。正如在第 10 章中所概述那样，这种材料的基本性质、缺陷的影响（特别是氢和配位缺陷对它性质的影响）以及电子激活同结构变化的耦合，现在都可从基本概念出发进行解释。

我非常感谢本卷各章的所有作者。我感谢 P. 哈森教授、M. Seibt 博士和 H. Feichtinger 教授的许多有用的建议和评论。我也感谢 VCH 的 Christina Dyllick 博士的忠告和愉快的合作。

W. 施罗特尔

Göttingen，1991 年 6 月

目　录

1 半导体中的能带理论

Michel Lannoo
Laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces, Institut Supérieur
d'Electronique du Nord, Lille, France
（李 涛 译 甘骏人 校）

目录

符号与缩语表

a	晶格常数
$\boldsymbol{a}_j$	元胞基矢
E_g	带隙能量
$E_c(\boldsymbol{k}),E_v(\boldsymbol{k})$	导带能量和价带能量
e	电子电荷
$F(\boldsymbol{r})$	包络函数
$\boldsymbol{G}$	倒格矢
$G(E)$	分解算符
H	哈密顿量
h	普朗克常量
h_{ij}	哈密顿元
$\boldsymbol{J}$	总角动量
$J_{vc}(\omega)$	态连接密度
$\boldsymbol{k}$	波矢
$\boldsymbol{L}$	轨道角动量
M_{vc}	光学矩阵元
m^*	有效质量
$n(\varepsilon)$	态密度
$\boldsymbol{p}$	动量

p_{el}, p_h	电子及空穴动量
p_{ij}	动量运算符矩阵元
$\boldsymbol{S}$	自旋矢
T	动能
$\mathbf{T}$	转移矩阵
$u_k(\boldsymbol{r})$	Bloch 方程
V	势能
W	扰动
β	耦合常数
Δ	分裂能量
ϵ_n	状态 n 的能量
$\epsilon_1(\omega), \epsilon_2(\omega)$	介电常数的实部和虚部
λ	波长
υ	频率
Σ	自能量算符
σ	电导率
$\lvert\chi_{i\mu}\rangle, \lvert\varphi_{\gamma\alpha}\rangle$	原子态
ψ_n	波动方程
Ω_a	原子体积
ω	频率
ATA	平均矩阵近似
a-Si, c-Si	无定型硅和晶体硅
CPA	连续势能近似
DOS	态密度
EMA	有效质量近似
EMT	有效质量理论
EPM	经验赝势法
EPR	价对斥力
ESR	电子自旋共振
EXAPS	扩展 X 射线精细结构
LCAO	原子轨道线性组合
LDA	局域密度近似
MCPA	分子相干能近似
TBA	紧束缚近似
UPS	紫外光发射谱
VCA	虚拟晶体近似
VSEPR	价层电子对互斥
XPS	X 射线光发射谱

• p.5 •[1)]

1.1 总　　则

本章的目的是建立固体能带结构的基础理论。首先我们从作为一个原子简化描述的一维原子方势阱开始,然后使两个同样的方势阱靠近并接触以此模仿双原子分子的行为。将此进一步推广,用包含大量方势阱的情形来解释自由电子气一维模型对应的能带结构。这些看起来都与边界条件无关,使得我们可利用 Born von Karmann 圆周条件并用波矢将能带归类。

这样简化的描述并未将晶体中实际的势能空间变化考虑进去。尽管如此,利用 Bloch 定理,可将有关自由电子气的结论推而广之。周期性的边界条件意味着可取的能量值是无限接近的。虽然在非周期系统,例如无定形固体和玻璃中这是不正确的。这里,我们看到,普遍的看法是认为存在能带,包括局域和非局域两种状态,这正代表了非周期系统和晶体间的根本不同。

一种实用势的情况是:一个缓变的势叠加在一个快速变化的晶体势上。这种情形可用有效质量理论(EMT)简单而有效地处理,这也被称作包络函数近似。EMT 众所周知的应用是用于半导体中的类氢杂质,以及最近用于牵涉到半导体异质结的各种系统,这将在 1.7 节讨论。

1.1.1　由分立态到能带

这里我们用最简单的途径描述当原子间彼此靠近形成固体时发生的基本现象。为此,自由原子的引力势取作一维方势阱,并对能级变化的主要趋势和波函数进行分析。

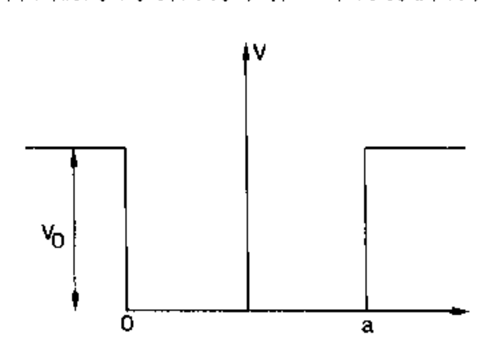


图 1-1　高度为 V_0 宽度为 a 的一维方势阱

首先考虑图 1-1 的方势阱,阱深 V_0 宽为 a。假定 a 为原子大小量级(即几个埃)并取 V_0 到使最低能态的能量 $\varepsilon \ll V_0$。这样这些最低能量态就接近无限势的那些最低能级,即波函数 ψ_n 和能量 ε_n 为

$$\psi_n \sim \sin k_n x$$
$$\varepsilon_n \sim \frac{\hbar^2}{2m}k_n^2 \tag{1-1}$$
$$k_n \sim \frac{n\pi}{a}\ (n = 1, 2, \cdots)$$

• p.6 •

一维波矢 k 的允许的 k_n 值实际与在 $x=0, a$ 处的零边界条件有关。对于一个典型的原子大小 $a \approx 3$ Å,最低两能级的级间能差为 10eV 量级,这是原子中最典型的值。当然激发态的能量同实际三维势的变化并无关联,但这并不影响由此推出的主要定性结论。

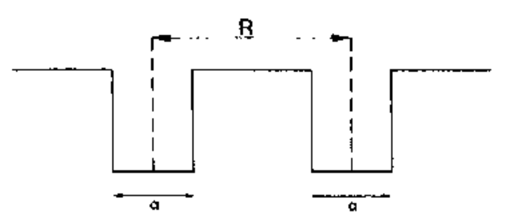


图 1-2　作为分子简单例子的双阱势

1) 为原著页码,仅供参考。　　译者注

现在我们来建立一个双原子分子的一维等效势,假设它为两相距为 R 的相同势阱(图 1-2)。

首先我们定性地讨论当 R 为无穷大时两单元可独立处理的情形。在这种极限情形下,整个系统的能级同那些分立阱是一样的(即 E_1、E_2,…),但由于波函数可局域在一个域或另一个子系统中,能级双重简并。当 R 为有限但很大时,可以用一级微扰理论从独立阱的解得到其解。这意味着两重简并解 E_1,E_2,…能量上出现平移和分裂,并产生对称和反对称的两个子能级。这种平移和分裂将随着 R 的减小而增大。这种变化可用图 1-3 来描述,图中是由 $R=\infty$ 到 $R=a$ 的有限情形,这种情况是十分容易处理的,它相当于宽度不是 a 而是 $2a$ 的情况。其结果是再次得到方程组(1-1)的这组解,但允许的 k_n 值间更为接近,其间隔是 $\pi/2a$ 取代了 π/a。这意味着能级数目也增加了一倍,见图 1-3。

向含有任意 N 个的原子的推广是显而易见的,其能级图见图 1-4。当阱间距离很大时,每个分立能级 E_1,E_2,…的简并度是 N;彼此间更靠近时,这些能级平移并分裂成 N 个不同的能级。当 $R=a$ 时,能级变为宽度为 Na 的单势阱的能级,这意味着 k_n 的允许值间隔现为 π/Na。对于晶体,N 非常大(对一维系统有 10^7 量级)且这些允许值形成一个"赝连续区",即一组非常接近的分立值的序列。上述情况也适用于赝连续区扩展到整个能区($R=a$,图 1-4 中 $R=a$ 的情形),或更普遍的情形($R>a$),即赝连续区由几个不同的各含 N 个能级的组成的情况。这些含 N 个能级的组总是包含在相同的能量范围中而与 N 值无关。它们被称为允许能带,被禁止的区域称为禁带。

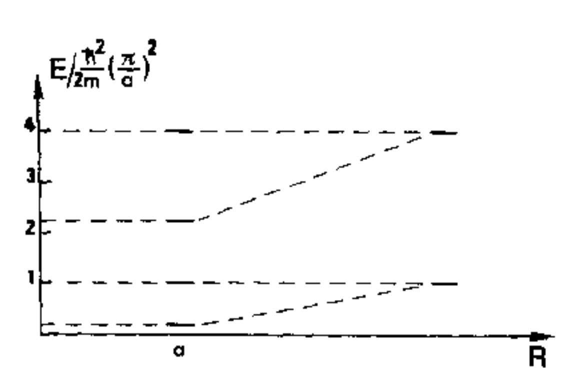


图 1-3 图 1-2 的双阱势的能级作为两个阱间距离 R 的函数,a 为一个阱的宽度

• p.7 •

这些定性讨论可容易地推广到实际的三维势阱中,于是得到一系列包含能级数量为原子数量 N 的整数倍的允许能带。这些能带,被禁带分开。

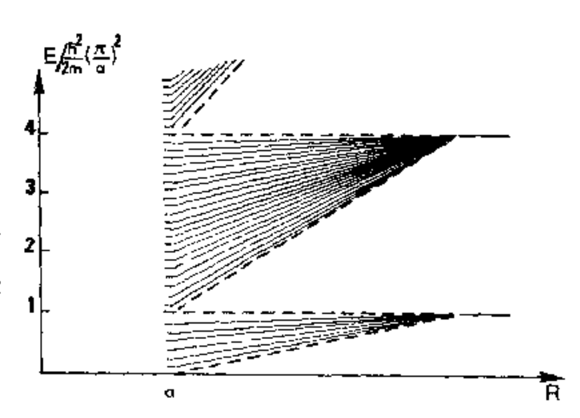


图 1-4 Krönig-Penney 模型的能带的形成,其中 a 为阱宽,R 为阱间距

1.1.2 晶体固体的 Bloch 定理

对于晶体,导出完整的关于允许能带的性质的普遍理论是可能的。首先让我们回顾一下有 N 个方势阱的简化模型:当 $R=a$ 时得到单一的宽度为 Na 的势阱。我们已经看到能态完全由波数 k 的允许值 k_n 决定,而波数 $k=n\pi/Na$,其中 $n>0$。尽管如此,要注意,即使如此简单的模型由于边界或表面的存在仍有许多复杂之处。正是这些边界的存在导致了稳态波 $\sin(kx)$形式,而不是数学上比较简单的行波 $\exp(ikx)$(正弦函数是两个指数函数的组合)。当然零边界条件数学复杂性的增加对于这种特别的一维问题并不十分重要,但这在必须处理三维材料真实表面时的确成为一个问题。

如果只需要关于体性质方面的信息，运用 Van Laue 理论（由表面引起的能态扰动只限制在体材料几个 Å 范围内）可避开此问题。这意味着对于足够大的系统，当表面原子同体原子比例趋近于零时，体性质可以用任意的边界条件得到，即使所有条件看起来并不实际。出于这样的考虑，最好使用 Born von Karmann 周期边界条件（即在各方向周期性复制一待研究的晶体，并认为波函数有相同的周期性）。于是得到一个数学解为行波的无限周期系统，例如，$R=a$ 的线性方势阱问题成为一个从负无穷扩展到正无穷的不变势问题，解可写为

$$\begin{cases}\psi_n = E^{ik_n x} \\ \varepsilon_n = \dfrac{\hbar^2}{2m}k_n^2 \\ k_n = \dfrac{2n\pi}{L}(n \gtreqless 0 \text{ 的整数})\end{cases} \tag{1-2}$$

它们在数学形式上同方程组(1-1)不同，但它们导出物理量相同的答案。譬如，允许的 k 值间隔为原来的 2 倍，但得到的态密度是相同的（每单位能量间隔中能级数），因为能态是两重简并的（具有相反符合的 k 位给出相同的能量）。同样可以证明对费米能级和电子密度可得到相同的结果。

• p. 8 •

运用 Bloch 定理可将方程(1-2)所得结果推广到实际晶状固体上。这些固体的特征是周期性重复晶胞和 Born von Karmann 边界条件，它们的平移周期性大大简化了解的数学形式。让我们考虑一个三维晶体，首先解单电子 Schrodinger 方程

$$H\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{1-3}$$

式中，$\boldsymbol{r}$ 是电子位矢。若称 $\boldsymbol{a}_j$ 为晶胞的基矢，由于系统的平移对称性必然有

$$|\psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{a}_j)|^2 = |\psi(\boldsymbol{r})|^2 \tag{1-4}$$

对波函数自身，则有

$$\psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{a}_j) = \exp(\mathrm{i}\varphi_j)\psi(\boldsymbol{r}) \tag{1-5}$$

若我们考虑一个平移为 $\boldsymbol{R}$ 的情形，$\boldsymbol{R}$ 可用方程(1-6)表示

$$\boldsymbol{R} = \sum_j m_j \boldsymbol{a}_j \tag{1-6}$$

m_j 为整数，我们就自然得到方程(1-7)所示的条件

$$\psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) = \exp(\mathrm{i}\sum_j m_j\varphi_j)\psi(\boldsymbol{r}) \tag{1-7}$$

方程(1-7)中相因子是 $\boldsymbol{R}$ 分量的线性函数，而且可以借用更为简便的 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}$ 形式，写成极为普通的方程式，故导出(1-8)式

$$\psi_k(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) = \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R})\psi_k(\boldsymbol{r}) \tag{1-8}$$

式中 $\boldsymbol{k}$ 使得 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_j$ 等于 φ_j（这种表述中，我们利用波矢 $\boldsymbol{k}$ 作为波函数的下标）。利用平移不变的必然结果的(1-8)式，可将其写成不失其普遍性的方程(1-9)的形式

$$\psi_k(\boldsymbol{r}) = \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})u_k(\boldsymbol{r}) \tag{1-9}$$

这里定义了一个新函数 $u_k(\boldsymbol{r})$。平移 $\boldsymbol{R}$ 直接应用到(1-9)式中，可导出(1-10)式

$$\psi_k(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) = \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}))u_k(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) \tag{1-10}$$

同方程(1-8)比较可得方程(1-11)

$$u_k(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}) = u_k(\boldsymbol{r}) \tag{1-11}$$

即函数 $u_k(\boldsymbol{r})$是周期的。

方程(1-9)同(1-11)构成了 Bloch 定理,它指出本征函数可依照它们的波矢 $\boldsymbol{k}$ 来分类并可写成一个平面波 $\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$与周期函数的乘积形式。因此,它们在晶格中为行波,这即是前面所讨论的一维情况的推广。

若将 $\psi_k(\boldsymbol{r})$引入 Schrödinger 方程(1-3),那么本征值将成为波矢 $\boldsymbol{k}$ 的连续函数 $E(\boldsymbol{k})$。但是,$\boldsymbol{k}$ 的值只能取那些使 $\psi_k(\boldsymbol{r})$满足边界条件的值,即

$$\psi_k(\boldsymbol{r} + N_j\boldsymbol{a}_j) = \psi_k(\boldsymbol{r}) \tag{1-12}$$

其中,N_j 是在 $\boldsymbol{a}_j$ 方向上的晶胞数。利用方程(1-9)和(1-11)可得出条件

$$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_j = \frac{2\pi}{N_j}n_j \tag{1-13}$$

其中,N_j 为整数。这些允许值可以用倒晶格矢 $\boldsymbol{a}_j^*$ 更直接地用定义为

$$\boldsymbol{a}_j^*\cdot\boldsymbol{a}_l = 2\pi\delta_{jl} \tag{1-14}$$

· p. 9 ·

由此得

$$\boldsymbol{k} = \sum_j \frac{n_j}{N_j}\boldsymbol{a}_j^* \tag{1-15}$$

这样又将方程(1-2)描述的一维情形推广到任何实际的 1-,2-,或 3 维晶体。

Bloch 定理得出的波函数是被一周期函数调制的平面波 $\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$。它的能量 $E(\boldsymbol{k})$是波矢 $\boldsymbol{k}$ 的连续函数,这样函数取分立值就形成一个"膜连续区"。允许的能量正如前面比较定性的讨论所言在带中分为几组。最后一点可以证明,能量曲线 $E(\boldsymbol{k})$和 Bloch 函数 $\psi_k(\boldsymbol{r})$在倒晶格矢空间中是周期性的。那么,在倒晶格矢的一个周期中 $\boldsymbol{k}$ 点上的计算可以得到这些量的全部信息。由于对称性($E(\boldsymbol{k})=E(-\boldsymbol{k})$),最好利用关于原点的周期对称性,原点的周期对称叫做第一 Brillouin 区。

1.1.3 无序系统的情况

不同晶种的固体没有理想晶体中具有的那种远程有序性。用它们无序的性质可定性地将它们分开,一个简单的例子是合金系统中可发现在理想晶体的晶格位置上既可找到 A 原子也可找到 B 原子。这种替位无序在三元半导体合金 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 中是非常典型的,这里无序只发生在阳离子的位置上。我们将在 1.6 节中进一步讨论这些。其它对应于无定形半导体和玻璃的情形的特征是短程有序。例如在 a-Si 中,硅原子保持正常的四面体键及键角(有些扭曲),但丢失了长程有序性。许多共价键系统(坐标数小于 4)都有无定形或玻璃态,具有短程有序性和键长适度变化,但有时键角变化很大。

在所有这些情况中,即使是无序的替位合金,都无法用 Bloch 定理将能带状态分类,甚至我们都可怀疑能带是否存在。与之相关的方势阱一维系统的最简单情形再次证明了这一点。我们可以模拟一无序替位式合金。和原来一样,方阱宽度取为 a,A 原子阱深为 V_A,B 原子为 V_B,且 $V_A>V_B$,并假设相互间距离 $R=a$,这样得到最简化的情形。若材料是纯净的 B,那么得到一不变势,我们可取作势能原点。这样每次一个替位 A 原子取代一个 B 原子就导致一个额外势阱,宽度为 a,深为 V_A-V_B。两个相邻的 A 得到一个宽为 $2a$ 的阱,若有一含 M 个 A 的原子相邻,则得到阱宽 Ma(见图 1-5),合金就由这些相隔不同距

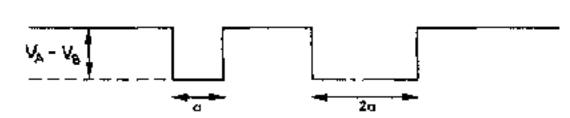


图 1-5　一种杂质的方阱势宽度为 a 对杂质方阱势宽度为 $2a$ 的无序二元合金的简单表示

离的势阱的分布组成。

就这样一个问题一个问题地考察这些态的性质是很有趣的。最简单的情形是对应能量 $E>0$，此时这些态具有传播行为，对于任何正的 E 值都有解。由于系统中包含有限但数目 N 很大的原子而导致的边界条件的存在将简单地使态的连续区成为赝连续区，这造成一个 $E>0$ 的"扩展态"能带。

• p. 10 •

$E<0$ 的情况是极不相同的。一个由单阱代表的孤立的杂质 A 至少给出一个能级 E_1，甚至更多的能级 E_2，E_3，等等。对应的波函数是局域的，并且以 $\exp(-k|z|)$ 呈指数衰减，其中 $k=\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}|E|}$。含 M 个原子的原子团，如前所述，由于允许的 k 值被 M 除导致阱中更密的一系列能级。对于特别大的原子团，包含一个赝连续区能带，其最低能级可无限接近于势阱底部。因此，不同宽度的势阱的统计分布引起了局域在 $E=0$ 和 $E=-(V_A-V_B)$ 之间相应的能级分布，这也导出一个能级的赝连续区，甚至，当势阱间靠得足够近时，彼此间相互作用也是可能的，这对能级扩展又是有利的。势阱中能态或多或少具有局域特征，这取决于势阱间的距离，这些我们将在下面讨论。

这个简化模型可得到如下结论：在无序体中，至少在某些情形下，即使 Bloch 定理不能应用，也可导致能态赝连续区的存在。当然我们只讨论了一个特殊模型，下面我们将讨论其它导致有限阱能带存在的无序或无规则的情形。

1.1.4　有效质量近似(EMA)

实践中经常发生的有趣情形是在晶体固体中在空间缓慢变化的势能的应用。用所谓的有效质量近似，这种情况可以相对容易地处理而不需解整个 Schrödinger 方程。一个主要的应用领域是解释半导体中的类氢杂质(见 Bassani 等，1974；Pantelides，1978)。近来，同样的方法常被称为"包络函数近似"，被用于半导体异质结和超晶格的处理中，见 1.7 节讨论。

1.1.4.1　单带有效质量近似的推导

我们从晶体最简单的情况开始，即其电子结构可用单能带描述，完美晶体的 Schrödinger 方程解为

$$H_0\varphi_k(\boldsymbol{r}) = E(\boldsymbol{k})\varphi_k(\boldsymbol{r}) \tag{1-16}$$

若有一微扰势 $V(\boldsymbol{r})$ 被加在系统上，我们可将微扰系统的解 $\psi(\boldsymbol{r})$ 表达成完美晶体本征值的线性解的组合（$\boldsymbol{k}$ 属于第一 Brillouin 区），

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{k}} a(\boldsymbol{k})\varphi_k(\boldsymbol{r}) \tag{1-17}$$

为获得未知系数，需将新的 Schrödinger 方程

$$(H_0 + V)\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{1-18}$$

投影在 $\varphi_k(\boldsymbol{r})$ 的基态上，立刻就得出下列线性方程组：

$$E(\boldsymbol{k})a(\boldsymbol{k}) + \sum_{\boldsymbol{k}'}\langle \varphi_k|V|\varphi_{k'}\rangle a(\boldsymbol{k}') = Ea(\boldsymbol{k}) \tag{1-19}$$

• p. 11 •

这里我们需要简化 V 的矩阵元，否则除非数字化，不然就无法进一步研究。实际上 $\varphi_k(\boldsymbol{r})$ 是 Bloch 函数

$$\varphi_k(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} u_k(\boldsymbol{r}) \tag{1-20}$$

将指数矩阵单元表示为

$$\langle \varphi_k | V | \varphi_{k'} \rangle = \int V(\boldsymbol{r}) e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}} u_k^*(\boldsymbol{r}) u_{k'}(\boldsymbol{r}) d^3\boldsymbol{r} \tag{1-21}$$

在 Bloch 定理中积 $u_k^* u_{k'}$ 是 $\boldsymbol{r}$ 的周期函数，我们可将其展为 Fourier 级数，

$$u_k^*(\boldsymbol{r}) u_{k'}(\boldsymbol{r}) = \sum_G C_{k,k'}(\boldsymbol{G}) e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{1-22}$$

其中，$\boldsymbol{G}$ 是倒晶格矢，方程(1-21)的矩阵元可确切地表示为

$$\langle \varphi_k | V | \varphi_{k'} \rangle = \sum_G C_{k,k'}(\boldsymbol{G}) V(\boldsymbol{k}' + \boldsymbol{G} - \boldsymbol{k}) \tag{1-23}$$

其中，$V(\boldsymbol{k})$ 是 $V(\boldsymbol{r})$ 的 Fourier 变换。这时我们必须对 $V(\boldsymbol{r})$ 做一些假设。首先是它在空间中变化很慢(即在同晶胞相比很大的范围内)。这意味着它的 Fourier 变换随着波矢的模衰减非常快，即可忽略方程(1-23)中 $\boldsymbol{G}\neq 0$ 项，同时只有 $\boldsymbol{k}'\approx\boldsymbol{k}$ 的项有贡献。

现在我们做出第二个关于 EMA 的重要假设，我们要求的解是那些能量 E 接近能带极点 $\boldsymbol{k}_0$ 的解。如果是这样的话，那么方程(1-19)中只有 $\boldsymbol{k}\approx\boldsymbol{k}_0$ 那些状态才有明显不等于零的 $a(\boldsymbol{k})$。这意味着可利用方程(1-23)将方程(1-19)近似写成下面的形式：

$$E(\boldsymbol{k}) a(\boldsymbol{k}) + \sum_{k'} C_{k_0,k_0}(0) V(\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k}) a(\boldsymbol{k}') = 0 \tag{1-24}$$

然而，$C_{k_0,k_0}(0)$ 有一重要性质，由下面对晶体体积积分给出：

$$C_{k_0,k_0}(0) = \int u_{k_0}^*(\boldsymbol{r}) u_{k_0}(\boldsymbol{r}) d^3\boldsymbol{r} = \int \varphi_{k_0}^*(\boldsymbol{r}) \varphi_{k_0}(\boldsymbol{r})\, d^3\boldsymbol{r} = 1 \tag{1-25}$$

因为波函数 $\varphi_k(\boldsymbol{r})$ 是归一化的，因此，EMA 方程的最终形式为

$$E(\boldsymbol{k}) a(\boldsymbol{k}) + \sum_{k'} (\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k}) a(\boldsymbol{k}') = E a(\boldsymbol{k}) \tag{1-26}$$

利用 Fourier 变换方程(1-26)导出一个实空间方程是令人感兴趣的。为此，我们必须考虑到函数 $a(\boldsymbol{k})$ 在 $\boldsymbol{k}_0$ 附近尖锐地达到极大。因此，我们引入下述 Fourier 变换：

$$F(\boldsymbol{r}) = \sum_k a(\boldsymbol{k}) \exp(i(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{r}) \tag{1-27}$$

使得仅当 $a(\boldsymbol{k})$ 在 $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_0$ 近邻取比较大的值时，$F(\boldsymbol{r})$ 在空间变化很缓慢。为得到 $F(\boldsymbol{r})$ 的一个方程，我们用 $\exp(i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\boldsymbol{r})$ 与方程(1-26)求积并对所有 $\boldsymbol{k}$ 求和，且假设当求和由 $\boldsymbol{k}$ 扩展到整个空间时，势项中只出现可忽略的误差。这样得到实空间方程

$$\{E(\boldsymbol{k}_0 - i\nabla_r) + V(\boldsymbol{r})\} F(\boldsymbol{r}) = E F(\boldsymbol{r}) \tag{1-28}$$

这是个不同的方程，其中，算子 $\boldsymbol{k}_0 - i\nabla_r$ 取代了在色散关系 $E(\boldsymbol{k})$ 中的 $\boldsymbol{k}$。正如我们所见，函数 $F(\boldsymbol{r})$ 随 $\boldsymbol{r}$ 的变化是缓变的(或仅当 $\boldsymbol{k}\approx\boldsymbol{k}_0$，$a(\boldsymbol{k})\neq 0_0$)，因此可将 $E(\boldsymbol{k})$ 在 $\boldsymbol{k}\sim\boldsymbol{k}_0$ 邻域中展开到二阶，取 α 为扩展基本轴，则有

• p. 12 •

$$E(\boldsymbol{k}) \approx E(\boldsymbol{k}_0) + \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} (\boldsymbol{k}_\alpha - \boldsymbol{k}_{0\alpha})^2 \tag{1-29}$$

这个式子定义沿 α 轴方向的有效质量为 m_α。由此方程(1-28)可重新写为

$$\left\{-\sum_{a}\frac{h^2}{2m_a}\frac{\partial^2}{\partial x_a^2}+V(\boldsymbol{r})\right\}F(\boldsymbol{r})=\{E-E(\boldsymbol{k}_0)\}F(\boldsymbol{r}) \tag{1-30}$$

此方程代表了许多作者导出的 EMA 方程的一般形式(Bassani 等，1974；Pantelides，1978)。

探讨函数 $F(\boldsymbol{r})$ 的意义将是有趣的。为此，我们由方程(1-17)中 $\psi(\boldsymbol{r})$ 的展开式开始。将 $\varphi_k(\boldsymbol{r})$ 表达为方程(1-20)中的形式，并提出 $e^{ik_0\cdot r}$ 因子，给出

$$\psi(\boldsymbol{r})=e^{ik_0\cdot r}\sum_{k}a(\boldsymbol{k})e^{i(k-k_0)\cdot r}u_k(\boldsymbol{r}) \tag{1-31}$$

当 $a(\boldsymbol{k})$ 在 $\boldsymbol{k}_0$ 附近急剧变大时，我们用 u($\boldsymbol{k}$)在 $\boldsymbol{k}_0$ 时的值近似得到 $u_k(\boldsymbol{r})$，直接得出

$$\psi_{(r)}\cong F(\boldsymbol{r})\varphi_{k_0}(\boldsymbol{r}) \tag{1-32}$$

这意味着 $F(\boldsymbol{r})$ 可写为 Bloch 函数(它通常在长度超过原子间距离时发生变化)同一缓变包络函数的乘积。EMA 的便利之处在于可以从包含有效质量的类 Shrödinger 方程直接得到 $F(\boldsymbol{r})$。

1.1.4.2 应用和推广

第一个关于 EMA 的众所皆知的应用是半导体中的类氢杂质。若我们处理单施主替位杂质，例如 Si 或 Ge 中的 As，多余的电子将受到一个值约为 $-e^2/\varepsilon r$ 的变化缓慢的引力势(其中 ε 为介电常数)，这可使禁带中的能级稳定在导带 E_c 的底的附近。对单一极小点和各向同性有效质量情形，得到一类氢方程，其中，参数变化为 $e^2\to e^2/\varepsilon$ 及 $m\to m^*$。它导出一系列具有有效 Rydberg 常数 $\frac{m^2e^4}{2\hbar^2\varepsilon}$ 的类氢能级，对典型值 $m^*\approx 0.1$ 和 $\varepsilon\approx 10$，Rydberg 常数量级为 14meV，即同禁带相比极小。这个结果同实验数据所得数量级相符。然而，要真正定量，EMA 的结果在许多方面需满足下面的要求：

——必要时必须考虑有效质量各相异性，这一点 Faulkner(1968，1969)已经做了，例如，其中一个效应可导致 p 态分裂；

表 1-1 硅中施主杂质能量间距(cm^{-1})的理论值和实验值的比较。理论值取自 Faulkuer(1968，1969)(激发态之间的间距与基态的位置无关，为了同理论进行比较，取激发态之间的间距比取从基态到观察的跃迁位置的间隔更合适，因为基态不是类氢的)

跃迁	理论值	P	As	Sb
$2p_{\pm}-2p_0$	5.11	5.07	5.11	5.12
$3p_0-2p_{\pm}$	0.92	0.93	0.92	0.91
$4p_0-2p_{\pm}$	3.07	3.09	3.10	3.07
$3p_{\pm}-2p_{\pm}$	3.29	3.29	3.28	3.29
$4p_{\pm}-2p_{\pm}$	4.22	4.22	4.21	4.21
$4f_{\pm}-2f_{\pm}$	4.51	4.51	4.49	4.46
$5p_{\pm}-2f_{\pm}$	4.96	4.95	4.94	4.92
$5f_{\pm}-2p_{\pm}$	5.14	5.15	5.14	
$6p_{\pm}-2p_{\pm}$	5.36	5.32	5.32	5.31
$3s-2p_{\pm}$	0.65			
$3d_0-2p_{\pm}$	2.65	2.64		
$4s-2p_{\pm}$	3.55			
$4f_0-2p_{\pm}$	4.07	4.08		
$5p_0-2p_{\pm}$	4.17	4.17		
$5p_0-2p_{\pm}$	4.77	4.76		4.70
$6h_{\pm}-2p_{\pm}$	5.22	5.52		

——当有几个等价的极小值时，必须将谷-谷相互作用适当地计入，例如，通过简并态的一阶微扰理论（因为其中可识别杂质态多于极小值数）就能做到这一点。

加上这些改进，EMA 理论在单施主杂质上取得了重大成果，特别是在激发态上（见 Bassani et. al. ，1974；Pantelides，1978）。总的评价见表 1-1。在这个理论阶段，只有基态同该理论预言的能级有显著的不同，这是因为在杂质元中势能同其理想形 $-e^2/\epsilon r$ 有偏差的缘故。对应的修正叫做化学平移。利用 Resca 和 Resta（1979，1980）最近描述的方法可更精确地处理多谷相互作用。

由价带导出的受主态情形更为复杂，这是由于在价带顶的三重简并度引起的。这意味着 $\psi(\boldsymbol{r})$ 必须写成属于三个能量分支 $E_n(\boldsymbol{k})$ 的 Bloch 态 $\varphi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$（$n=1,2,3$）的组合。推导过程的第一步是从单带着手，则方程(1-26)的扩展为

$$E_n(\boldsymbol{k})a_n(\boldsymbol{k}) + \sum_{\boldsymbol{k}'} V(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})a(\boldsymbol{k}') = Ea_n(\boldsymbol{k}) \tag{1-33}$$

• p. 13 •

此方程是以 n 对角化的，且显然同解单带的极值一样简单，然而困难的是再往下处理，即将其变换为实空间下的方程，如方程(1-28)一样。其原因是再也无法定义在 $\boldsymbol{k}=0$ 时价带极值附近 $E_n(\boldsymbol{k})$ 的导数。在 1.3.2 节将按照 Kane 的推导（Kane，1956，1957）详细地证明这一点。在 Kane 的推导中，可以看到那些可按 $\boldsymbol{k}$ 展开到二阶的量是 3×3 的矩阵元 $h_{ij}(\boldsymbol{k})$（若有自旋轨道在内为 6×6 矩阵（Kane，1956，1957；Lustinger and Kohn，1955；Lustinger，1956）），它们的本征值为 $E_n(\boldsymbol{k})$。把 $a_n(\boldsymbol{k})$ 看作是用本征向量 $h_{ij}(\boldsymbol{k})$ 为基表示的有 3 个分量的列向量的分量（$n=1,2,3$），这样用自然基态 $h_{ij}(\boldsymbol{k})$ 来重写方程(1-33)就很便利了，由此得

$$\sum_j h_{ij}(\boldsymbol{k})a_j(\boldsymbol{k}) + \sum_{\boldsymbol{k}'} V(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})a_i(\boldsymbol{k}) = Ea_i(\boldsymbol{k}) \tag{1-34}$$

现在可用 $\boldsymbol{k}=0$ 时的 $a_j(\boldsymbol{k})$ 的 Fourier 变换方程(1-27)来定义缓变函数 $F_j(\boldsymbol{r})$ 由此得到方程(1-28)的推广，即

$$\sum_j h_{ij}(-i\nabla_r)F_j(\boldsymbol{r}) + V(\boldsymbol{r})F_i(\boldsymbol{r}) = EF_i(\boldsymbol{r}) \tag{1-35}$$

因为 h_{ij} 为对 $\boldsymbol{k}$ 的二阶微分，它代表了一组共轭二阶微分方程，它们的解将导出包络函数的解。最后，利用 h_{ij} 对应的基本序列，总的波函数可近似表示为

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_j a_j(\boldsymbol{k})e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_{j\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \tag{1-36}$$

若只牵涉到 $\boldsymbol{k}\cong 0$ 的项，则

$$\psi(\boldsymbol{r}) \approx \sum_j \varphi_{j0}(\boldsymbol{r})F_j(\boldsymbol{r}) \tag{1-37}$$

这里我们不讨论这个方法在类氢受主态上的应用（细节可以参见 Bassani 等，1974；Pantelides，1978），稍后我们可看到它在量子阱和超晶格中的运用。在这些情况中，包络函数近似的应用由于边界条件问题而复杂化了，这些将在 1.7 节加以讨论。

• p. 14 •

1.2 晶体能带结构的计算

我们已经看到，对晶体固体，Bloch 定理的运用使我们相当普遍地证明了能带的存在。然而，在推导中，我们做了个隐含的假设，即可以对每个电子单独地列 Schrödinger 方

程。当然，原则上这是不允许的，因为电子间存在着相互作用，我们必须将 N 电子系统作为一个整体考虑。已经证明，Bloch 定理可推广到多电子晶体系统中的单粒子激发。但是，当这样做时，实际上没有一个可用于计算这些激发态（相当于能带）的精确方法，只能将问题简化成一组各自的单粒子方程，而用这些方程的本征值通常用来同实验上的单粒子激发态进行比较。

首先，我们给出以往所用的单电子理论的计算摘要，如：Hartree，Hartree-Fock，局域密度等的简单说明，也讨论使我们大大改进局域密度结果的最新的进展（所谓的 G-W 近似）。通常，在计算有关价电子性质时并不需要包括原子核电子。为了将原子势分开，我们用"第一原理赝势"代替真实的原子势，我们将给出一个第一原理赝势的简短的说明。所有这些确切定义了单粒子方程。在 1.2.2 小节，我们将提出一些用于求出其解的方法。这些方法经常牵涉到大量的计算，但它们可用于简单晶体中，如闪锌矿半导体。然而，还是需要更加简单的经验方法，供更复杂系统的物理理解或模拟工具之用。在 1.2.3 节中我们给出两个这样的方法：经验赝势法（EPM）和经验紧束缚近似（TBA）。

1.2.1 初期理论

这儿我们给出几个可导出近似单粒子方程的基本方法的描述，首先由 Hartree 近似开始，这是推导和说明被应用的一般原则的最简单的方法；接着我们讨论 Hartree-Fock 近似、局域密度理论及使用 G-W 近似的最新进展。

1.2.1.1 Hartree 近似

所有 N 电子 Hamiltom 量（对固定的核）可写为

$$H = \sum_{i=1}^{N} h_i + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{r_{ij}} \tag{1-38}$$

其中，h_i 为独立的单个电子的 Hamilton 量，包含电子 i 的动能算符及核对它的引力势。方程（1-38）中第二项代表了电子-电子相互作用，r_{ij} 是电子 i 同 j 的间距。若第二项可忽略，那么问题就完全分离了，即可简单地用解单个电子的 Schrödinger 方程来获得整个问题的解：

$$h_i\varphi_{n_i}(\boldsymbol{r}_i) = \varepsilon_{n_i}\varphi_{n_i}(\boldsymbol{r}_i) \tag{1-39}$$

· p. 15 ·

整个波函数是单个电子波函数的乘积（若不管波函数必须反对称这个事实）而总能量是所有个别能量之和。

电子-电子相互作用的加入使问题难以分离解决，然而，可用一个试探波函数（在变分意义上）来寻找近似的单电子方程，即它是单电子函数的简单乘积。对于 N 电子有

$$\psi(\boldsymbol{r}_1\cdots\boldsymbol{r}_N) = \prod_{n_i}\varphi_{n_i}(\boldsymbol{r}_i) \tag{1-40}$$

未知波函数可用变分法获得，即对于 φ_{n_i} 使 H 的平均值最小。这就得到一组单电子方程，即 Hartree 方程，然而这可用下面的简单物理讨论直接得到。若问题可分离，那么电子 i 的 Hamilton 量将由其动能算符、在原子核场中的势能及其同其它电子间的排斥势能的总和组成，于是得到 Schrödinger 方程：

$$\left\{h_i + \sum_{j\neq i}\int \frac{e^2}{r_{ij}}|\varphi_{n_j}(\boldsymbol{r}_j)|^2 d^3\boldsymbol{r}_j\right\}\varphi_{n_i}(\boldsymbol{r}_i) = \varepsilon_{n_i}\varphi_{n_i}(\boldsymbol{r}_i) \tag{1-41}$$

其中,第二项在 Hamilton 量中代表其它所有电子对电子 i 所施加的平均静电斥力。方程(1-41)同电子一样多,即 N 个。每个单电子 Hamilton 量包含其它未知的电子的波函数,因此可利用迭代处理直到获得一个自洽解,即插入 Hamilton 中的波函数同方程(1-41)的解相同。Hartree 近似一直被用来理解原子的基本物理图像,但其精确性并不足以用来计算真正的能带结构。

1.2.1.2 Hartree-Fock 近似

Hartree 近似最主要的缺点是其波函数不能被合适地反对称化。若要用独立电子相对应的试探波函数,就不能利用单个电子波函数的简单的乘积,而必须考虑如下形式的 Slater 行列式:

$$\psi(\boldsymbol{r}_1\cdots\boldsymbol{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \varphi_{n_1}(\boldsymbol{r}_1)\ \varphi_{n_2}(\boldsymbol{r}_1)\cdots\varphi_{n_N}(\boldsymbol{r}_1) \\ \varphi_{n_1}(\boldsymbol{r}_2)\ \varphi_{n_2}(\boldsymbol{r}_2)\cdots\varphi_{n_N}(\boldsymbol{r}_2) \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \varphi_{n_1}(\boldsymbol{r}_N)\varphi_{n_2}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\varphi_{n_N}(\boldsymbol{r}_N) \end{vmatrix} \tag{1-42}$$

在这里,变分法可同在 Hartree 方法中一样使用,但用简单讨论已不可能得到单电子方程了。这种方法直接得到:

$$\begin{aligned} &\left\{h_i + \sum_{j\neq i}\int \frac{e^2}{r_{ij}}|\varphi_{n_j}(\boldsymbol{r}_j)|^2 d^3\boldsymbol{r}_j\right\}\varphi_{n_i}(\boldsymbol{r}_i) - \\ &\sum_{j\neq i}\int \frac{e^2}{r_{ij}}\varphi^*_{n_j}(\boldsymbol{r}_j)\varphi_{n_i}(\boldsymbol{r}_j)d^3\boldsymbol{r}_j\varphi_{n_j}(\boldsymbol{r}_i) = E\varphi_{n_i}(\boldsymbol{r}_i) \end{aligned} \tag{1-43}$$

结果是 Hartree 贡献加上一修正项,这是由于电子置换中的反对称性引起的交换项。重要的是指出 $\varphi_{n_i}(\boldsymbol{r}_i)$是"自旋轨道",即自旋函数乘空间部分的积(Slater,1960)。这是泡利原理的基础。

• p. 16 •

鉴于交换项的复杂性,Hartree-Fock 方法不容易数值化。用于处理共价固体如金刚石或硅(Euwema 等, 1973;Mauger,Lannoo,1977)得到了总体上正确的能带形状,但对禁带估计过高。例如,对金刚石和硅分别得到 12eV 和 6eV,而对应实验值仅为 5.4eV 和 1.1eV。用相关效应可改进 Hartree-Fock 近似。

1.2.1.3 *局域密度近似*

局域密度近似是以 Hohenberg 和 Kohn 定理(Hohenberg,Kohn,1964)为基础的 Thomas-Fermi 近似的发展,该定理证明了电子系统基态的性质完全由它的电子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$的知识来确定。电子系统的相互作用总能量可写成

$$E(\rho) = T(\rho) + \frac{1}{2}\int\frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}' + \int V_{ext}(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} + E_{xc}(\rho) \tag{1-44}$$

其中,T 代表动能,第二项为电子间静电斥力,V_{ext}是核势,E_{xc}是交换相关能。一种用变分法解题(Kohn 和 Sham,1965)的方法可推导出一组下列形式的单粒子 Shrödinger 方程:

$$\left[t + V_{ext}(\boldsymbol{r}) + \int\frac{\rho(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}'}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} + V_{xc}(\boldsymbol{r})\right]\psi_k(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_k\psi_k(\boldsymbol{r}) \tag{1-45}$$

其中，t 代表单电子动能，且

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{\text{occupied } k} |\psi_k(\boldsymbol{r})|^2$$
$$V_{xc}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\boldsymbol{r})]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})} \tag{1-46}$$

方程(1-45)，(1-46)的实际解，正如我们以后要讨论的那样，通常通过用赝势取代原子势得到，这样避免了直接考虑原子实的状态。最初，凭经验处理这些赝势，但现在所用方法允许我们从自由原子的性质定量地定义它们(Hamann 等，1979)。这些赝势及局域密度处理的知识使得我们可以完全确定方程(1-45)的解 ψ_k。波函数 ψ_k 可用平面波的展开或原子局域轨道的展开来计算。

方程(1-45)和(1-46)必须用自洽的方法解答。到现在为止，这种阐述是严谨的，问题是量 E_{xc}，V_{xc}通常并不知道。因此，局域密度近似建立在假设 E_{xc}与 $\rho(\boldsymbol{r})$间的关系与相同密度的自由电子气的是一样的基础上，后者我们已经精确地知道了。这种近似结果给出了关于分子和固体结构特性预测的令人满意的结果。例如，固体中(如过渡金属中，sp 键和 d 键)内聚能，原子间距，弹性参数的预测误差通常要小于 5%。对双原子分子来说也是对的，除对束缚能的估计超过 0.5—1eV 外(见 Cohen，1983；Schlüter，1983)。

• p. 17 •

用方程(1-45)本征值间的差作为粒子的激发能是很吸引人的。正如我们在取第一个空态的能量 ε_c 与最末一个满态的能量 ε_V 的差 $\varepsilon_G = \varepsilon_C - \varepsilon_V$ 作为半导体和绝缘体中能量禁带的预测值时所看到的，这种说法一般是不正确的。局域密度值 ε_G 总是显著地小于实验值(Hamann，1979)。对硅预测 ε_G 为 0.6 而实验值是 1.2eV，对锗的预测值甚至等于 0。错误的根源并不能追溯到过于简化的交换和相关势如 LDA 的运用。这可从运用改进的交换和相关势得到的几乎一样的结果而清楚地看出，因此交换和相关项不能简化成解的局域势。

1.2.1.4　*局域密度(G-W 近似)*

纠正局域密度在缺陷计算中的不足，一个简单的途径是应用"剪刀"算符(Baraff 和 Schlüter，1984)，该算符将导带态进行固定平移来纠正禁带误差。下面将要看到(Sham 和 Schlüter，1985；1986；Perdew 和 Levy，1983；Lannoo 和 Schlüter，1985)，这个过程比期望的还要接近实际情况，因为局域密度体系的单电子交换势在禁带处是不连续的。对半导体来说剪刀算符正确处理了这个问题，但剪刀算符在缺陷能级中的可应用性仍有问题。尤其是扩展缺陷情况，比如表面，剪刀算符能否准确地获得缺陷态是值得怀疑的。这种校正的优点主要是同传统的 LDA 计算相比没有添加任何计算上的要求。

一种更复杂的改进密度函数理论的途径是估计电子自能算符 $\sum(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',E)$(Lannoo 和 Schlüte，1985；Hybertsen 和 louie，1985；Godby，1986)。$\sum$ 包括了交换和相关的效应。它是非局域的，能量相关的目非厄米的。其非厄米性意味着新单粒子 Schrödinger 方程的

$$(t + V_{ext} + V_H)\psi_{nk}(\boldsymbol{r}) + \int d\boldsymbol{r}' \sum(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',E_{nk})\psi_{nk}(\boldsymbol{r}') = E_{nk}\psi_{nk}(\boldsymbol{r}) \tag{1-47}$$

本征值一般来说是复杂的。虚部给出了准粒子的寿命，而 V_H是 Hartree 势。

自能算符可用 G-W 近似(Hedin 和 Lundguist，1969)估计。自能被展开为屏蔽库仑相

互作用 W 的微扰序列。序列的第一项对应 Hartree-Fock 近似。详细情况可见 Lannoo 和 Schlüter (1985);Hybertsen 和 Louie(1985);Godby 等(1986,1987);Hedin 和 Lundguist (1969)。

1.2.1.5 赝势法

固体中完全原子势在原子位置上产生发散。这种发散同这些势能必定产生原子实态和价态相关。然而,原子实态同自由原子中的情形非常相似,因而在能带计算中引入完全原子势很可能导致不必要的计算复杂性,因为基态的选择必须能同时描述局域态和扩展态。因此,提出一种只将注意力放在可以较容易描述的有意义的价态上而消除原子实态的方法是十分有吸引力的。这就是赝势理论的基础。

• p.18 •

赝势概念始于正交平面波理论(Cohen 等,1970)。晶体的价态 Schrödinger 方程写为

$$(T+V)|\psi\rangle = E|\psi\rangle \tag{1-48}$$

这里必须知道本征态 $|\psi\rangle$ 同由同一个势 V 产生的核态 $|c\rangle$ 是自动正交的。这意味着在每个原子实附近 $|\psi\rangle$ 都剧烈振荡,这妨碍其按平滑变换函数,例如平面波,展开。因此,进行下列变换是有意义的,

$$|\psi\rangle = (1-P)|\psi\rangle \tag{1-49}$$

P 是在原子实态上的投影。

$$P = \sum_c |c\rangle\langle c| \tag{1-50}$$

于是 $|\psi\rangle$ 同原子实态自动正交,而新的未知态 $|\varphi\rangle$ 并不需要满足正交化需要。"赝态" $|\varphi\rangle$ 的方程为

$$(T+V)(1-P)|\varphi\rangle = E(1-P)|\varphi\rangle \tag{1-51}$$

因为原子实态为 Hamilton 量 $T+V$ 在能量 E_c 下的本征态,方程(1-51)可重新写成如下形式:

$$\left\{T+V+\sum_c (E-E_c)|c\rangle\langle c|\right\}|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle \tag{1-52}$$

因此,赝波函数就是具有同 $|\psi\rangle$ 相同能量本征值的 Schrödinger 方程的解,这个新方程是用赝势替换势 V 后得到的:

$$V_{ps} = V + \sum_c (E-E_c)|c\rangle\langle c| \tag{1-53}$$

这是一个复杂的非局域算符,而且也不是惟一的,因为对方程(1-52)中的 $|\varphi\rangle$ 可以随意加上原子实态的线性组合而不改变其本征值。V_{ps} 有相应的非唯一性,因为修改的 $|\varphi\rangle$ 满足另一个赝势的新方程。V_{ps} 的非唯一性是个有趣的因素,因为它可被最优化以得到可能得的最平滑的 $|\varphi\rangle$,使 $|\varphi\rangle$ 的平面波展开快速收敛。这将直接应用在经验赝势方法中。

近来,所谓"第一原理"赝势已被应用在定量计算中(Hamann 等,1979)。首先,它们是离子赝势,并不是上面讨论的赝势。它们是从自由原子的计算中推导出来的,并具有如下值得想往的性质:

(1) 真和赝本征值对所选原型原子结构是一致的;

(2) 真和赝原子波函数在所选的原子实半径 r_c 外一致;

(3) 在 $r>r_c$ 上的总电荷是一致的(标准守恒)；

(4) 真、赝波函数的对数导数及它们的能量导数在 $r>r_c$ 外是一致的。

这些性质对赝势在某种化学环境中具有最佳可转移性是具有决定性作用的，并允许对有意义的赝电荷密度进行自洽计算。

1.2.2 计算技术

现在我们讨论一些在实际能带计算中将用到的技巧。它们简单地建立在单电子 Schrödinger 方程的本征函数在某些合适的基函数，平面波或局域原子轨道上的展开上。这看起来是现在最普遍采用的方法。

• p. 19 •

1.2.2.1 平面波展开

在利用赝势计算晶体能带结构时，平面波构成了一个特别有意思的基本集合。下面我们将看到，赝势可展开为各原子的贡献之和。它们由被价电子屏蔽的裸露离子部分组成。由此得到的原子赝势经常被假设为局域的，即电子位置的简单函数。然而，一般来说，它们应该是具有非局域性质的算符，正如后面所讨论的那样。最好的起点是方程(1-9)的 Bloch 函数的表达式，利用函数 $u_k(\boldsymbol{r})$ 是周期性的，因此可展为傅里叶级数

$$u_k(\boldsymbol{r}) = \sum_{G} u_k(\boldsymbol{G}) e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{1-54a}$$

其中，$\boldsymbol{G}$ 为倒晶格矢。这样得到波函数的自然的平面波展开形式

$$\varphi_k(\boldsymbol{r}) = \sum_{G} u_k(\boldsymbol{G}) e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}} \tag{1-54b}$$

由于 Bloch 定理使得要获得任何属于第一 Brillouin 区中的波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的 Bloch 态 $\varphi_k(\boldsymbol{r})$，只要将平面波 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ 及其它波矢为 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}$($\boldsymbol{G}$ 为任何倒晶格矢)的平面波混合就可以了，而不需要将它与任意波矢的所需平面波混合。当然我们感兴趣的只是那些低能的态，这样我们在某些 $|\boldsymbol{G}|$ 的极大值(标为 G_{max})处就可截去方程(1-54)的扩展部分。于是单粒子 Hamilton 量被展开为有限矩阵元

$$H_{G,G'}(\boldsymbol{k}) = \left\langle e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}} \left| \frac{p^2}{2m} + V \right| e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}')\cdot\boldsymbol{r}} \right\rangle \tag{1-55}$$

易得

$$H_{G,G'}(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} |\boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}|^2 \delta_{G,G'} + V_{G,G'}(\boldsymbol{k}) \tag{1-56}$$

其中，第二项是势矩阵元。在 V 是 $\boldsymbol{r}$ 的简单函数情形下，矩阵元可简化为

$$V_{G,G'}(\boldsymbol{k}) = V(\boldsymbol{G}' - \boldsymbol{G}) \tag{1-57}$$

这种平面波展开可用于不同上下文中。在以后我们将发展一种叫做经验赝势法(EPM)的应用。这些展开也可用于第一原理计算。在局域密度势取简单形式的情况下，形式上这种平面波展开是容易的。在 Hartree-Fock 理论，甚至在 Hybertsen 和 Louie(1985，1986)Godby 等(1986)使用的 G-W 近似中平面波展开变得更复杂了，但仍可采用。

1.2.2.2 局域轨道函数展开

在这个展开中，波函数写成以每个原子为中心的局域轨道的组合：

$$\psi = \sum_{i,\alpha} C_{i\alpha}\varphi_{i\alpha} \tag{1-58}$$

• p. 20 •

其中，$\varphi_{i\alpha}$为位于$\boldsymbol{R}_i$的原子i的第α^{th}个自由原子轨道。因为每个属任意给定原子的轨道的完整集构成了 Hilbert 空间的一个基底近似，集合$\varphi_{i\alpha}$是完备的，即，$\varphi_{i\alpha}$不再是独立的，且由方程(1-58)可得到整个系统的精确的波函数。实际上不得不截去展开中对α的求和。在许多简化计算中，已经做了系统的价态可用"最小基本集"来描述的假设，这个集中只包含自由原子比较外壳层(例：金刚石中 2s 和 2p 层)的自由原子态。正是这种描述提供了最清晰的物理图像，使得我们从原子尺度清晰地理解了能带构成。"最小基本集"近似也用于许多半经验计算中。

当方程(1-58)中对α的求和限制为一有限值时，整个系统的能级E由特征方程给出：

$$\det|H - ES| = 0 \tag{1-59}$$

其中，H 是原子基中的 Hamilton 矩阵，S 是叠加矩阵元

$$S_{i\alpha,j\beta} = \langle\varphi_{i\alpha}|\varphi_{j\beta}\rangle \tag{1-60}$$

这些矩阵元容易计算，特别是在局域密度理论中，用 Gauss 原子轨道计算时。如同平面波展开一样，问题在于决定获得好的数值精度所需基态数目。

一个令人感兴趣的关于使用最小基集的有效性的讨论由 Louie(1980)给出。从最小基集$|\varphi_{i\alpha}\rangle$开始，可以用增加其它原子态$|\chi_{i\mu}\rangle$的方法增加基本集的大小，$|\chi_{i\mu}\rangle$称作外围态，它将导致能级和波函数描述的改进。然而，这很快引出过完整性问题，即不同原子态的重叠将变得越来越重要。为克服这个困难，Louie 提出三个步骤来证明运用最小基本集是有根据的。三个步骤如下：

1) 将属于最小基本集的态$|\varphi_{i\alpha}\rangle$对称地正交化，这样得一正交集$|\bar{\varphi}_{i\alpha}\rangle$。

2) 外围态$|\chi_{i\mu}\rangle$同$|\bar{\varphi}_{i\alpha}\rangle$强烈重叠。于是需要使它们同这些$|\varphi_{i\alpha}\rangle$正交，这就产生新态$|\bar{\chi}_{i\mu}\rangle$，定义为

$$|\bar{\chi}_{i\mu}\rangle = |\chi_{i\mu}\rangle - \sum_{j\alpha}|\varphi_{j\alpha}\rangle\langle\bar{\varphi}_{j\alpha}|\chi_{i\mu}\rangle \tag{1-61}$$

3) 新态$|\bar{\chi}_{i\mu}\rangle$于是彼此正交得一新态集$|\bar{\bar{x}}_{i\mu}\rangle$。

Louie 已经证明了(至少对硅是这样)，这些原子态的平均能量在经历上述三个步骤后，表现出外围态$|\bar{\chi}_{i\mu}\rangle$能量高得多，而且它们同最小集的耦合减小了。它们只有很小的影响(尽管不可忽略)，证实了用最小集作为计算中基本步骤是有理由的。

共价系统如金刚石和硅的 LCAO(原子轨道线性组合)的量化值技术由 Chaney 等(1971)首次提出。他们利用最小基本集给出了关于价带的很好的结果，对于低的导带给出了稍差的结果(但仍有意义)。这些结论在 Kane(1976)，Chadi(1977)，Louie(1980)等利用赝势而非真实原子势所做的工作中得到了证实。

最小基本集 LCAO 计算的最大价值在于在系统的价态和自由原子态之间建立了直接的关系。这在 TBA(紧束缚近似)中变得更加明显。后面要讨论的 TBA 使得我们得到了许多系统的极度简单的物理上完整而可靠的描述。

• p. 21 •

1.2.3 经验方法

直至最近，尽管第一原理理论成熟而且相当复杂，但并不能精确地预测半导体的能带

结构。对大多数这些材料的理解只能从一些不精确的描述中获得。这里,经验方法起了(并将继续起)非常重要的作用,因为它们允许我们利用限定数目的可调整参数来模拟真实的能带。有完全不同的两种方法可做到这一点:紧束缚近似(TBA)和经验赝势法(EPM)。

1.2.3.1 紧束缚近似

这可看作是LCAO理论的一种近似变型。一般定义为略去了原子间重叠的最小原子基本集的使用,即方程(1-60)中定义的重叠矩阵是一个单元阵。于是特征方程变为

$$\det|H - EI| = 0 \tag{1-62}$$

其中,I 是单元阵。问题的解决就归结到 Hamilton 矩阵元上了。在经验紧束缚近似中这些由一合适的体能带结构获得。对此我们总是将实空间中的 Hamilton 量矩阵截断,即只包含同第一、第二,至多第三个最邻近的原子间作用项。同样,在许多情况下使用两中心近似,如 Slater 和 Koster(1954)所讨论的那样。在这种情况下,所有的 Hamilton 量矩阵元 $\langle \varphi_{i\alpha}|H|\varphi_{j\beta}\rangle$ 可简化为有限数目的独立项,对于原子对(i,j)和轨道(α,β)的独立项记为 $H_{\alpha\beta}(i,j)$。在对Ⅳ族,Ⅲ-Ⅴ族和Ⅱ-Ⅵ族半导体有效的"s,p"基上,运用在两中心近似中的对称性考虑只给出以下独立项:

$$\begin{aligned} H_{\alpha,\beta}(i,j) = H_{ss}(i,j), H_{s\sigma}(i,j), H_{\sigma s}(i,j) \\ H_{\sigma\sigma}(i,j), H_{\pi\pi}(i,j) \end{aligned} \tag{1-63}$$

其中,$H_{\sigma\pi}$在两中心近似中严格为零,s 代表 s 轨道,σ 代表沿 i,j 轴的且在相邻原子方向上有正凸起的 p 轨道,π 代表同 i,j 轴正交的轨道。按这些约定,矩阵元一般都是负的。

类似的想法用于过渡金属的 s,p,d 轨道。Harrison(1980)给出了最近邻近似获得 $H_{\alpha\beta}$(i,j)的简要法则,它们都建立在使用紧束缚 Hamilton 量的对角线元素的自由原子能量的基础上。另一方面,最近邻的相互作用取作 d^{-2}成比例(d 是原子间距),正如以后将讨论的这些材料的自由电子图像中所确定的那样。对 s,p 系统,有

$$\begin{aligned} H_{ss} &= -\frac{10}{d^2}\text{eV} & H_{s\sigma} &= -\frac{10.8}{d^2}\text{eV} \\ H_{\sigma\sigma} &= -\frac{16.9}{d^2}\text{eV} & H_{\pi\pi} &= -\frac{4.8}{d^2}\text{eV} \end{aligned} \tag{1-64}$$

其中,d 的单位为 Å。

· p. 22 ·

这些参数很好地再现了闪锌矿半导体的价带结构,但比较差地描述了禁带,导带描述则更差。这种描述的改进之处在于用到第二最近邻(Talwar 和 Ting,1982)或仍只用最近邻近似,但最小基本集中增加一个 s 轨道(标作 s*)(Vogl 和 Hjalmerson,1983)。增加的轨道的作用是模拟较高能量 d 轨道的效应,这种效应对于正确的模拟导带已证明是关键性的。关于这样做的效果可由图 1-6 得到判断,所给出的最低的导带模拟更为准确。最新成果表明用实际 d 轨道取代 s* 轨道令人惊异地改进了模拟效果(Priester)。

1.2.3.2 经验赝势法

紧束缚近似的一个优点是它提供了一种将固体的电学特性同组成它的原子的原子结

构联系起来的基本方法。正如后面所要讨论的，它也是计算无序系统特性的最合适的方法。然而，对晶体半导体而言，经验赝势法看起来是获得关于价带和导带全面描述的最有效的好方法。

此种方法的基础是方程(1-54)给出的波函数的平面波展开和平滑赝势的使用。方程(1-56)导出的矩阵要对角化，但现在我们注意的是势能的矩阵元。在 EPM 中，假设一自洽晶体赝势可写为原子贡献的总和，即

$$V(\boldsymbol{r})=\sum_{j,\alpha}v_{\alpha}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j-\boldsymbol{r}_{\alpha}) \tag{1-65}$$

其中，j 为位于 $\boldsymbol{R}_j$ 的单元晶胞的下标，α 为原子的下标，单元晶胞中原子位置记作 $\boldsymbol{r}_{\alpha}$。首先假设 v_{α} 是 $\boldsymbol{r}$ 的普通函数，或者，换个说法，我们正在处理局域赝势。这样平面波 V 的矩阵元[式(1-57)]变为

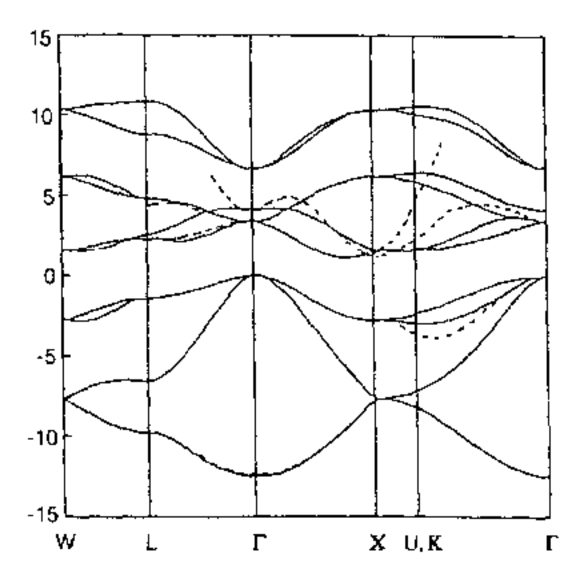


图 1-6 硅的 sp^3s^* 描述(--)与较复杂的计算(-)的比较。垂直轴表示以 eV 作单位的能量，水平轴表示在 Brillouin 区中沿对称轴的波矢。注意：价带实际上被精确地复制

$$\langle \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|V|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'\rangle=\frac{1}{\Omega}\sum_{\alpha}e^{i(\boldsymbol{G}'-\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}_{\alpha}}\int v_{\alpha}(\boldsymbol{r})e^{i(\boldsymbol{G}'-\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}}d^3\boldsymbol{r} \tag{1-66}$$

其中，Ω 为单元晶胞体积。假定在单元晶胞中有相同的原子，那么对 α 的求和可表示为对组 β 的求和，其中，β 表示相同原子构成的组，而组 β 的位置用第二个下标 γ 标记(即 $\boldsymbol{r}_{\alpha}=\boldsymbol{r}_{\gamma\beta}$)。单元晶胞中原子数目称为 n，那么有

$$\langle \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|V|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'\rangle=\sum_{\beta}S_{\beta}(\boldsymbol{G}'-\boldsymbol{G})v_{\beta}(\boldsymbol{G}'-\boldsymbol{G}) \tag{1-67}$$

其中，$S_{\beta}(\boldsymbol{G})$ 和 $v_{\beta}(\boldsymbol{G})$ 分别为对应原子种类的构造和形态因子，定义为

$$S_{\beta}(\boldsymbol{G})=\frac{1}{n}\sum_{\gamma\beta}e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}_{\gamma\beta}} \text{ 和}$$
$$v_{\beta}(\boldsymbol{G})=\frac{n}{\Omega}\int v_{\beta}(\boldsymbol{r})e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}d^3\boldsymbol{r} \tag{1-68}$$

• p. 23 •

实际上，经验赝势法把形态因子 $v_{\beta}(\boldsymbol{G})$ 当作可任意处理的参数对待。当 $v_{\beta}(\boldsymbol{r})$ 是平滑势时，其变换形式 $v_{\beta}(\boldsymbol{G})$ 作为 $|\boldsymbol{G}|$ 的函数衰减很快，因此在最大值 G_c 处将它们截断是一个很好的近似。例如，对四面体共价半导体(如 Si)的能带结构用原子赝势 $v(|\boldsymbol{G}|)$ 的 Fourier 级数仅前三项就可很好地复制。在实际应用中使用的有两个不同的 $|\boldsymbol{G}|$ 中止值：一个，G_M，用来限制平面波的数目和 Hamilton 矩阵的大小；另一个，G_c，限制形态因子中 Fourier 项的数目。以后我们将给出一些实际的例子。

局域赝势的运用不是完全合理的，因为，原则上由方程(1-52)可知，局域赝势包括投影算符。对含 s 和 p 电子的系统可以近似认为是合理的。但当 d 态变得重要时，对半导体导带就必须使用有 $l=2$ 角分量上投影算子的算符形式。

1.3 与闪锌矿材料实验结果的比较

在本节中，我们介绍几种可以使我们理解闪锌矿材料能带结构的一般特征的方法。在某种程度上我们详细介绍以紧束缚或经验赝势为基础的简单模型，同时也简要讨论最近以来最完善计算的结果，然后将注意力集中在靠近价带顶的能带结构的一般处理，利用 Kane(1956,1957)工作中的 K-P 微扰理论。在第三部分，我们将重点放在激发态上，考察这些材料的光学性质。最后，我们给出预测的能带结构同按照最近来由非局域经验赝势所做的光发射和反光发射数据比较。

1.3.1 能带大致形状

本节中我们从两个观点出发：(i)紧束缚导出的分子或键轨道模型，和(ii)几乎自由的电子图像。我们看到，至少对价带这种观点得到了类似的定性的结果。

1.3.1.1 紧束缚

考虑一种闪锌矿结构的 A-B 化合物，其原子具有四面体结构。这样的系统的最小原子基由每个原子的一个 s 轨道和三个 p 轨道组成。我们可以在这个基上解 Hamilton 矩阵，并直接获得所需能带结构。然而，若作一个基的变换，使得在新的基中，Hamilton 量的一些矩阵元远大于其余矩阵元，那么我们就可得到更多的物理知识。这要我们一步步来进行。首先处理主要矩阵元，然后再考虑其它矩阵元所引起的修正。这就是广义分子基(Harrison,1973;Decarpigny,1973)或键轨道模型，二者是同一描述的两种名称。

·p.24·

自然基的改变是为了建立 sp^3 杂化形式



$$\varphi_{ij} = \frac{\varphi_{s,i} + \sqrt{3}\,\varphi_{p,ij}}{2} \tag{1-69}$$

其中，φ_{si}是原子 i 的 s 轨道，$\varphi_{p,ij}$是从 i 指向它的一个最近邻 j 的 p 轨道中的一条。这样对每个原子处理后，系统中每个键都将被一对强烈重叠的杂化 φ_{ij}和 φ_{ji}所表征，如图 1-7 所示。很显然，Hamilton 量主要原子间矩阵元由下式给出：

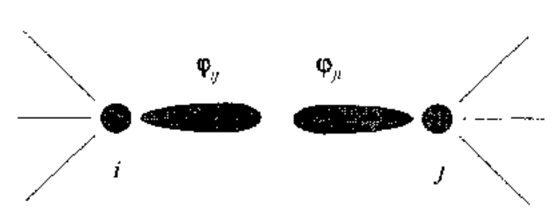


图 1-7 式(1-69)定义的一个键的 sp^3 杂化对

$$\langle \varphi_{ij} | H | \varphi_{ji} \rangle = -\beta \qquad \beta > 0 \tag{1-70}$$

此时，对角元素$\langle \varphi_{ij} | H | \varphi_{ij} \rangle$等于原子的 sp^3 平均能量，对原子 A 我们记为 E_A、对原子 B 记为 E_B。首先我们忽略其它矩阵元。这样问题就等价于一组全同的双原子分子，每个都导致一个能量键态和反键态

$$E_b = \frac{E_A + E_B}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2}\right)^2 + \beta^2} \tag{1-71}$$

当然这些态将强简并，因为它们简并度等于系统中键的数目 N。对于一个连接邻居 i 和 j 的键 ij 来说，成键态和反键态的波函数将有以下形式：

$$\psi_{b,ij} = \frac{\varphi_{ij} + \lambda\varphi_{ji}}{\sqrt{1+\lambda^2}}$$

$$\psi_{a,ij} = \frac{\lambda\varphi_{ij} - \varphi_{ji}}{\sqrt{1+\lambda^2}} \tag{1-72}$$

在下面的讨论中，我们将采用惯例，取 i 为 A，j 为 B。

既然每个键包括有两电子，系统的基态对应完全充满的键态或空的反键态。这种描述定义了"分子"或"束缚轨道模型"，其中键态大致描述了价带，而反键态说明了导带。这种理论在半定量描述这些材料的以下几项物理性质时，取得了显著的成功：电离度，有效电荷，电介质极化率，平均光学禁带宽，甚至内聚性（更多细节见 Harrison，1980）。

由这个简单的起点，能带结构的构造可容易地描述。在分子模型中略去的高次相互作用的引入使得键态和反键态的简并度有提高的趋势。正是这些同 1.1 节中发展的相同论点引出了键态将构成键带的结论。为此我们将波函数 ψ_b 写成所有 $\psi_{b,ij}$ 的组合

$$\psi_b = \sum_{\substack{\text{pairs}\\ ij}} a_{b,ij}\psi_{b,ij} \tag{1-73}$$

Hamilton 矩阵中前面的校正项将是两相邻键间的相互作用，它们取两个值中的一个，Δ_A 或 Δ_B，这取决于公共原子。将 Schrödinger 方程投影到这些态上得到一组方程

• p. 25 •

$$(E - E_b)a_{bij} = \Delta_A \sum_{j'\neq j} a_{bij'} + \Delta_B \sum_{i'\neq i} a_{bi'j} \tag{1-74}$$

其中，求和是对同时包含 A 或 B 的相邻键进行的。这里感兴趣的是引进以下的和：

$$S_i = \sum_j a_{bij} \text{ 并且 } \quad S_j = \sum_i a_{bij} \tag{1-75}$$

因此，方程(1-74)可写为

$$(E - E_b + \Delta_A + \Delta_B)a_{bij} = \Delta_A S_i + \Delta_B S_j \tag{1-76}$$

对 j 或 i 求和，得到两方程

$$(E - E_b - 3\Delta_A + \Delta_B)S_i = \Delta_B \sum_{j\in i} S_j$$

$$(E - E_b - \Delta_A + 3\Delta_B)S_j = \Delta_B \sum_{i\in j} S_i \tag{1-77}$$

其中，求和都是对给定原子的最近邻求和。将方程(1-77)中的第二式代入第一式得到（其中 $\Delta=(\Delta_A+\Delta_B)/2$，$\delta=(\Delta_A-\Delta_B)/2$）

$$\{(E - E_b)^2 - 4\Delta(E - E_b) - 12\delta^2\}S_i = (\Delta^2 - \delta^2)\sum_{i2} S_{i2} \tag{1-78}$$

这时求和是对原子 i 的次近邻进行的。这一组子晶格 A 的方程同 f.c.c. 晶格中的紧束缚 s 带得到的是相同的，于是有下述解：

$$E = E_b + 2\Delta \pm [4\Delta^2 + 12\delta^2 + (\Delta^2 - \delta^2)\varphi]^{1/2} \tag{1-79}$$

同

$$\varphi = 4\left(\cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2} + \cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{k_z a}{2} + \cos\frac{k_y a}{2}\cos\frac{k_z a}{2}\right) \tag{1-80}$$

a 是晶格常数，k_x，k_y 和 k_z 是波矢沿立方轴的分量。显然 φ 从 12 连续地变化到 -4。能带的极点（$\varphi=12$）为

$$E = E_b + 2\Delta \pm 4\Delta = E_{b-2\Delta}^{+6\Delta} \tag{1-81}$$

当 $\varphi=-4$，能带中出现一禁带，其上下限为

$$E = E_b + 2\Delta \pm 4|\delta| \tag{1-82}$$

从 A 子晶格每个原子带四个键轨道出发，方程(1-79)只给出两个能带。两个看起来似乎消失了的能带可以从方程(1-76)得到，只要注意到方程(1-76)有一平凡解，其所有 S_i 为零，如果

$$E = E_b - 2\Delta \tag{1-83}$$

其 a_{bi} 不为零。

这是具有纯 p 特征的双重简并平带的方程。因为所有 S_i 和 S_j 为零。

• p. 26 •

将这些结果总结一下，我们可以说键轨道间的相互作用将键能级拓宽成价带，在目前模型中，该价带由两宽带和一两重简并的平带组成。同样的处理可用于反键态，将 E_b 改为 E_a 并定义 Δ_A 和 Δ_B 为描述反键态间相互作用的量。该反键带就是导带，所得能带结构在图 1-8 中与 Chaney 等(1971)所做较复杂精确的计算(它的系数已被调整到全部一致)做了比较，可以看到这几乎把价带的基本特征都复制出来了。

前面简单图示所遗留的其它矩阵元的引入将导致以下定性效果：

1) 键-反键相互作用导致价带和导带间轻微的斥力。

2) 计入更远键间的相互作用导致平带中产生色散。

我们刚才所详细讨论的简单图像的优点在于其可被推广到其它许多中情况，正如我们将要看到的，如更低配位的共价系统(1.4 节)或非晶体半导体和无定形半导体。再进一步，所有带有参量相互作用的紧束缚描述给出的结果，只需要我们已提到的极小的校正，就与那些我们已经导出的结论符合得很好。一个这样的经验模型是 Vogl 等人(1983)提出的 sp^3s^* 描述，对 GaAs 导出图 1-9 的能带结构。其价带和最低的导带同实验符合的很好。

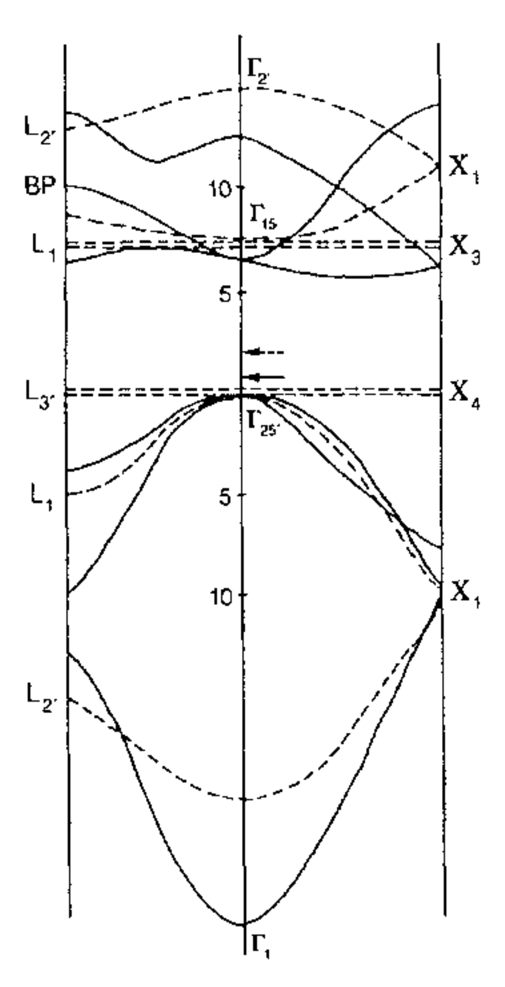


图 1-8 金刚石的简单模型描述( )与比较复杂的计算( )的比较垂直轴表示能量(单位为 eV)

1.3.1.2 经验赝势法

四面体结构半导体在能带细节描述上取得的主要进展是由于经验赝势的使用。首先我们讨论其在纯共价材料 Si 和 Ge 上的应用。直接闪锌矿晶格的基矢为 $a/2(110)$，$a/2(011)$和 $a/2(101)$，相应倒晶格矢为 $2\pi/a(11\bar{1})$，$2\pi/a(\bar{1}11)$和 $2\pi/a(1\bar{1}1)$。有最小平方模的倒晶格矢 $\boldsymbol{G}$ 按大

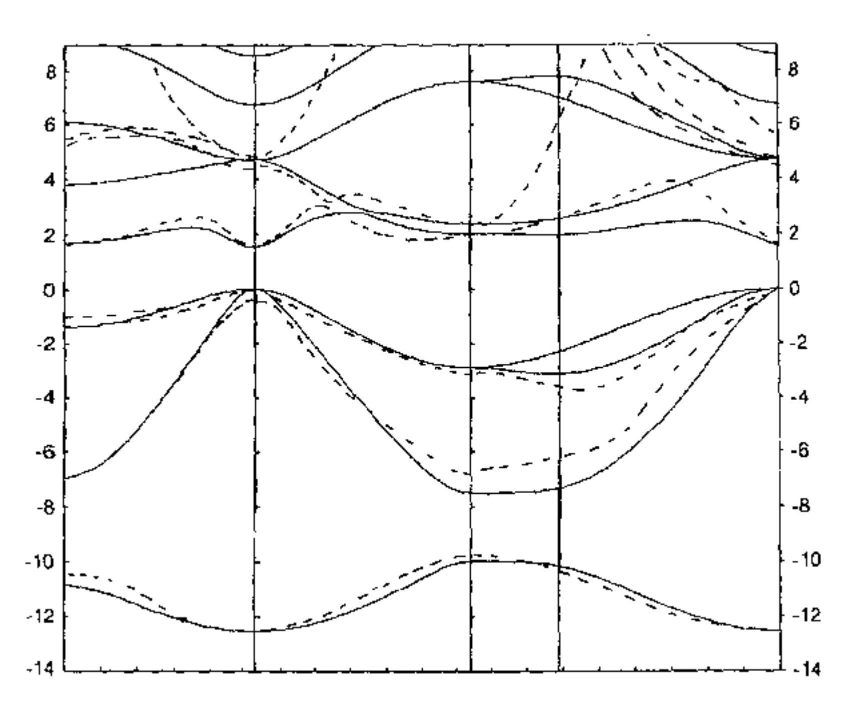


图 1-9 GaAs sp^3s^*能带结构(—)和经验赝势能带结构(…)的比较。
垂直尺度:以 eV 为单位的能量。水平尺度:K 值

小增加序列如下所示:

$\frac{a}{2\pi}\boldsymbol{G}$	$\left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 G^2$
000	0
111	3
200	4
220	8
311	11

(1-84)

对于元素材料如 Si 和 Ge,形态因子 $V(\boldsymbol{G})$ 只有一个,但我们已经在方程(1-67)看到与赝势矩阵元涉及结构因子,由下式给出:

$$S(\boldsymbol{G}) = \cos\boldsymbol{G} \cdot \boldsymbol{\tau} \tag{1-85}$$

其中,单元晶胞的原点取在方向为(111)方向的键的中心,因此 τ 为矢量 $a/8(111)$。对局域赝势,矩阵元 $\langle \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G} | V | \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}' \rangle$ 可写为 $V(\boldsymbol{G})$,由此得:

· p. 27 ·

$$V(\boldsymbol{G}) = v(\boldsymbol{G})\cos(\boldsymbol{G} \cdot \boldsymbol{\tau}) \tag{1-86}$$

结构因子部分是重要的,因为方程(1-84)引入的 $|\boldsymbol{G}|$ 的最小值中,对于 $2\pi/a(2,0,0)$,它等于零。若用 $(a/2\pi)^2G^2$ 的值作为 $V(\boldsymbol{G})$ 的索引,那么只有 V_3,V_8 和 V_{11} 不为零。我们已经看到,单独将这三个参数包括进来,可使我们获得关于 Si 和 Ge 能带结构令人满意的描述(Cohen 和 Bergstresser,1966)。考虑到这些材料的自由电子能带结构是从平面波间 Hamilton 量的矩阵元(式 1-56)中略去赝势而得到的,这一点就很容易被理解了。因此,本征值就是自由电子能量 $\hbar^2/2m|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|^2$。在 f.c.c. 晶格中,它推出的能带如图 1-10 所示。相似性令人吃惊,由此可见,自由电子能带结构提供了一有意义的起始点。

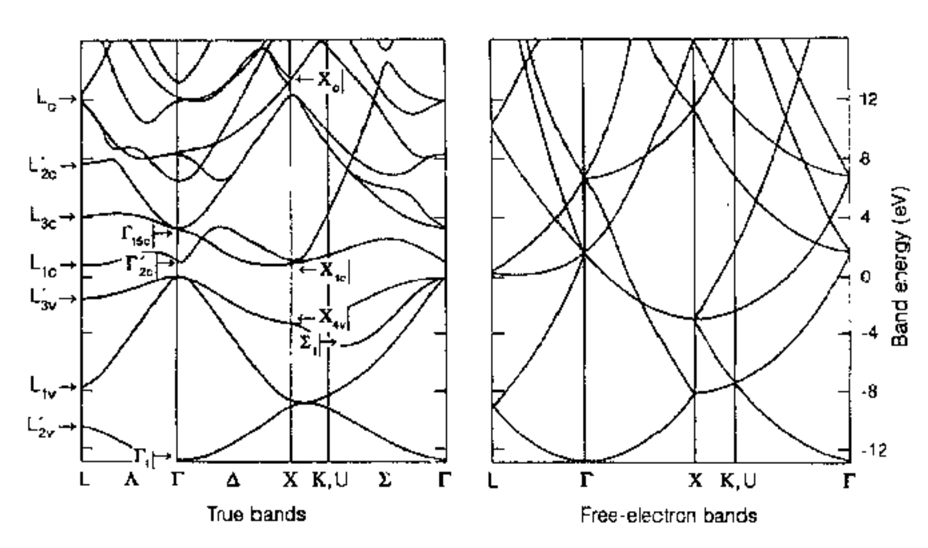


图 1-10 自由电子能带与经验赝势能带之间的对应。可以看到简并度是怎样被赝势提高的

这种能带结构中禁带的形成至少在只有两个自由电子分支交叉的情况下是容易理解的。在最低级微扰理论中,至少可解 2×2 矩阵

$$\begin{bmatrix} \frac{\hbar^2}{2m}|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|^2 & V(\boldsymbol{G}'-\boldsymbol{G}) \\ V^*(\boldsymbol{G}'-\boldsymbol{G}) & \frac{\hbar^2}{2m}|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'|^2 \end{bmatrix} \tag{1-87}$$

本征值为

$$E(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|^2+|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'|^2}{2}\right] \pm \left\{\left(\frac{\hbar^2}{2m}\frac{|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'|^2-|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|^2}{2}\right)^2 + |V(\boldsymbol{G}'-\boldsymbol{G})|^2\right\}^{1/2} \tag{1-88}$$

· p. 28 ·

其作为 $\boldsymbol{k}$ 的函数的行为如图 1-11 所示。结论是:在值为 $2\cdot V(\boldsymbol{G}'-\boldsymbol{G})|$ 的交叉点形成了禁带。注意,在 $\boldsymbol{k}=-\left(\frac{\boldsymbol{G}'+\boldsymbol{G}}{2}\right)$ 的交叉点必须位于第一 Brillouin 区或其边界上。在有数个分支同时交叉的点上,需对角化更高阶的矩阵,但这一般也能导出禁带的形成。这就解释了自由电子能带结构同图 1-10 所示实际能带结构不同的原因。

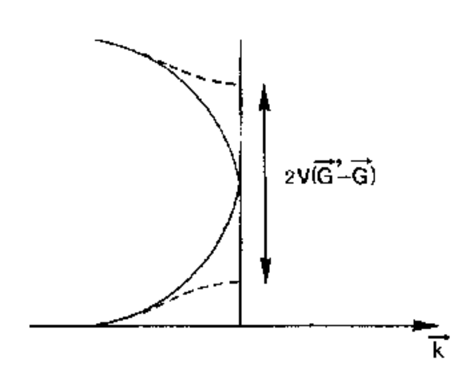


图 1-11 近自由电子方法中的能隙的展开。实线为两个自由电子分支,虚线为赝势的 Fourier 分量造成的两个分支的分立

适合化合物能带结构需要的参数个数是不同的,也是因为化合物单元晶胞中有两个不同的原子,它们的形态因子分别为 $v_A(\boldsymbol{G})$ 和 $v_B(\boldsymbol{G})$。整个赝势的矩阵元 $V(\boldsymbol{G})$ 可表示为

$$V(\boldsymbol{G}) = V^S(\boldsymbol{G})\cos(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{t}) + \mathrm{i}V^A(\boldsymbol{G})\sin(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{t}) \tag{1-89}$$

其中 V^S 和 V^A 分别等于 $(v_A+v_B)/2$ 和 $(v_A-v_B)/2$,合适的参数数目为原来数目的 2 倍,对称元为 V_3^s, V_8^s 和 V_{11}^s,与那些共价材料十分接近,而反对称元

为 V_3^A,V_8^A 和 V_{11}^A,因为 V_8 的反对称部分消失了。

1.3.2 k-p 描述和有效质量

我们已经看到能带极点处的有效质量的概念对于类氢杂质态是非常有用的(见 1.1 节)。在以后的讨论中我们将证明对于异质结构,它更重要。无论如何,提供一个分析这种问题的大致框架是我们所希望的。这可由本节所述 k-p 方法直接获得。这种方法的基础原理是利用这样一类晶体结构,在这种晶体结构中,它的本征函数能表示成 Bloch 函数的形式,而且其周期部分可写成类 Schrodinger 方程,由下式开始:

• p. 29 •

$$\left\{\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}+V\right\}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=E(\boldsymbol{k})e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \tag{1-90}$$

其中,波函数已写为 Bloch 形式。我们可将其改写为下列形式:

$$\left\{\frac{(\boldsymbol{p}+\hbar^2\boldsymbol{k})^2}{2m}+V\right\}u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=E(\boldsymbol{k})u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \tag{1-91}$$

它与前一种形式完全等价。为解此方程,我们可将未知的周期部分 $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 在给定点 $\boldsymbol{k}_0$ 的对应解(记为 $u_{n\boldsymbol{k}_0}(\boldsymbol{r})$)的基础上,将其展开

$$u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=\sum_n c_n(\boldsymbol{k})u_{n,\boldsymbol{k}_0}(\boldsymbol{r}) \tag{1-92}$$

对应解为一般元素矩阵的本征值和本征函数。

$$A_{nn'}(\boldsymbol{k})=\left\langle u_{n,\boldsymbol{k}_0}\left|\frac{(\boldsymbol{p}+\hbar\boldsymbol{k})^2}{2m}+V\right|u_{n',\boldsymbol{k}_0}\right\rangle \tag{1-93}$$

这里,我们用到 $u_{n,\boldsymbol{k}_0}$ 是方程(1-91)当 $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_0$ 时,能量为 $E_n(\boldsymbol{k}_0)$ 的本征函数这个事实。这样我们可将方程(1-93)中的矩阵元写成更简单的形式

$$A_{nn'}(\boldsymbol{k})=\left\{E_n(\boldsymbol{k}_0)+\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)^2\right\}\delta_{n,n'}+\frac{\hbar(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)}{m}\boldsymbol{p}_{n,n'}(\boldsymbol{k}_0) \tag{1-94}$$

其中

$$\boldsymbol{p}_{nn'}(\boldsymbol{k}_0)=\langle u_{n,\boldsymbol{k}_0}|\boldsymbol{p}|u_{n',\boldsymbol{k}_0}\rangle \tag{1-95}$$

将方程(1-94)给出的矩阵 A($\boldsymbol{k}$)对角化可推出确切的能带结构(例子见 Gardone 和 Rollak,1966)。然而,此方法的好处在于它体现了扰动展开的最自然的起点。我们首先用单一非简并极点的特殊情形来说明这一点。考虑一给定的非简并能量分支 $E_n(\boldsymbol{k})$,它在 $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_0$ 处有极点,并观察它的接近 $\boldsymbol{k}_0$ 的 $\boldsymbol{k}$ 值。方程(1-94)的最后一项可当作一个小的微扰,我们将二级微扰理论运用在矩阵 A($\boldsymbol{k}$)上来决定 $E_n(\boldsymbol{k})-E_n(\boldsymbol{k}_0)$,由此得

$$E_n(\boldsymbol{k})=E_n(\boldsymbol{k}_0)+\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)^2+\frac{\hbar^2}{m^2}\sum_{n'\neq n}\frac{[(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{p}_{nn'}][(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{p}_{n'n}]}{E_n(\boldsymbol{k}_0)-E_{n'}(\boldsymbol{k}_0)} \tag{1-96}$$

在 $\boldsymbol{k}_0$ 附近的二阶展开得出了有效质量的定义。方程(1-96)的最后一项是一张量。以 0α 为主轴,得到有效质量 m_α^* 的一般表达式

$$\frac{m}{m_\alpha^*}=1+\frac{2}{m}\sum_{n'\neq n}\frac{|(p_\alpha)_{nn'}|^2}{E_n(\boldsymbol{k}_0)-E_{n'}(\boldsymbol{k}_0)} \tag{1-97}$$

这表明当情况实际简化成两相互作用的能带时,高的一个具有正有效质量,而低的一个则相反。例如,这就是在 GaAs 中的 Γ 点发生的事情。

另一个很重要的情况是简并极点的情形,即闪锌矿的价带顶在 $\boldsymbol{k}=0$ 发生。对方程

(1-94)的矩阵对角化，取 $k_0=0$，而对于 $\boldsymbol{k}\approx 0$，能量相距很远，最后一项仍可用二级微扰理论来处理。取 i 和 j 为 $\boldsymbol{k}=0$ 和 l(任何能量远隔的其它态)时的简并集合中的任意两个成员，现在我们对简并态运用二级微扰理论，如标准教科书(Shiff，1955)上所见的，这样导致矩阵的对角化

· p. 30 ·

$$A_{ij}^{(2)}(\boldsymbol{k})=\left[E_i(0)+\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{k}^2\right]\delta_{ij}+\frac{\hbar^2}{m^2}\sum_l\frac{(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}_{il})\cdot(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}_{lj})}{E_i(0)-E_l(0)} \tag{1-98}$$

价带顶为三重简并，其基态行为同三重对称的原子 p 态类似(即像简单函数 x,y,z 一样)。因此，二级微扰矩阵就是由方程(1-98)最后一项构造出来的 3×3 矩阵，从对称性上讲，可简化为(Kane，1956，1957；Kitteland Mitchell，1954；Dresselhaus 等，1955)

$$\begin{bmatrix} Lk_x^2+M(k_y^2+k_z^2) & Nk_xk_y & Nk_xk_z \\ Nk_xk_y & Lk_y^2+M(k_x^2+k_z^2) & Nk_yk_z \\ Nk_xk_z & Nk_yk_z & Lk_z^2+M(k_x^2+k_y^2) \end{bmatrix} \tag{1-99}$$

其中，L,M 和 N 为实数，都有下列形式：

$$\frac{\hbar^2}{m^2}\sum_l\frac{(p_\alpha)_{il}(p_\beta)_{lj}}{E_i(0)-E_l(0)} \tag{1-100}$$

正是这个矩阵加上它对角线上的项 $\hbar^2\boldsymbol{k}^2/2m$ 定义了 1.1.4 小节中用于简并态有效质量理论的 $h_{ij}(\boldsymbol{k})$ 矩阵。直到现在，我们尚未引入自旋，特别是没有引入重元素系统中起重要作用的自旋轨道耦合，如果我们加入自旋变量，价带顶的简并将加倍，$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 矩阵变成 6×6 矩阵，细节见文献(Bassani 等，1974；Altarelli，1986；Bastard，1988)。当自旋轨道耦合变大时，对角化只能稍微简化一点，因为

$$\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}=1/2(\boldsymbol{J}^2-\boldsymbol{L}^2-\boldsymbol{S}^2) \tag{1-101}$$

其中，$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$。因为这里 $L=1,S=1/2$，故 J 可取两个值 $J=3/2$ 和 $J=1/2$。由方程(1-101)中 $J=3/2$ 的态位于比 $J=1/2$ 的态能量更高的地方，而且若自旋轨道耦合常数足够大，这些态就可分别处理。价带顶上是可用 $J=3/2$ 的态描述，并得到一 4×4 矩阵，其等价 Hamilton 量已经由 Luttinger 和 Kohn(1955)给出

$$H=\frac{\hbar^2}{m}\left\{\left(\gamma_1+\frac{5}{2}\gamma_2\right)\frac{\boldsymbol{k}^2}{2}-\gamma_2\sum_\alpha k_\alpha^2J_\alpha^2-\gamma_3\sum_{\alpha\neq\beta}k_\alpha k_\beta\frac{J_\alpha J_\beta+J_\beta J_\alpha}{2}\right\} \tag{1-102}$$

这里 $\alpha,\beta=x,y$ 或 z。最后，正如 Hane(1956，1957)所述，在 $\boldsymbol{k}=0$ 处将导带底和价带顶作为一准简并系统处理是令人感兴趣的，这可将上述方法中的矩阵扩展为 8×8 矩阵，若自旋轨道耦合大到足以忽略较低价带时，矩阵可减为 6×6 矩阵。

1.3.3 光学特性和激子

关于半导体能带结构实验信息的一个最主要来源是光学实验。光谱中特别精细的结构可以反映能带结构的特征。为得到更多细节，我们来讨论同介电常数(依赖于频率)虚部成正比的光吸收，即

· p. 31 ·

$$\varepsilon_2(\omega)=\frac{\alpha}{\omega^2}\frac{2}{(2\pi)^3}\int|M_{cv}(\boldsymbol{k})|^2\cdot\delta(E_c-E_v-\hbar\omega)\mathrm{d}^3\boldsymbol{k} \tag{1-103}$$

其中，光学矩阵元为

$$M_{vc}=\langle\psi_{c,k'}|e^{i\kappa\cdot r}\nabla_r|\psi_{v,k}\rangle \tag{1-104}$$

κ 为光波矢。由 Bloch 定理，此矩阵元只有在 $k'=k+\kappa+G$(G 为倒晶格矢)时才不为零。因为$|\kappa|$远小于第一 Brillouin 区的尺寸，这意味着 Brillouin 区中的跃迁是垂直的(即只在固定的 k 上发生)。允许跃迁所引起的 $\varepsilon_2(\omega)$中的精细结构可用除去依赖于 k 的光学矩阵元 $M_{vc}(k)$的方法来研究。在这样结构的窄能量范围中，$\varepsilon_2(\omega)$同耦合态密度成正比。

$$J_{vc}(\omega)=\frac{2}{(2\pi)^3}\int\delta(E_c(k)-E_v(k)-\hbar\omega)\mathrm{d}^3k \tag{1-105}$$

上式可用在 k 空间对整个表面 $S(\hbar\omega)$积分，这样 $E_c(k)-E_v(k)=\hbar\omega$，则

$$J_{vc}(\omega)=\frac{2}{(2\pi)^3}\int_{S(\omega)}\frac{\mathrm{d}S}{|\nabla_k(E_c(k)-E_v(k))|_S} \tag{1-106}$$

从此表达式可清楚地看到其主要贡献来自使方程(1-106)中分母为零的临界点。这些点可能是具有下列分离条件的 k 点：

$$\nabla_k E_c(k)=0\quad\nabla_k E_v(k)=0 \tag{1-107}$$

这种临界点只出现在 Brillouin 区中有高对称的点上(如 $k=0$)，其余临界点由下式给出：

$$\nabla_k E_c(k)-E_v(k))=0 \tag{1-108}$$

在诸如 Van Hove 奇点附近的行为可在奇点 k_0 附近将 E_c-E_v 展开到 k 的二阶来讨论，其形式为

$$E_c-E_v=E_0+\sum_{a=1}^{3}a_a(k_a-k_{0a})^2 \tag{1-109}$$

而联合态密度 $J_{vc}(\omega)$在这样点附近的定性行为则取决于 a_a 的符号。在图 1-12 中所示的典型结果指出，从吸收谱的形状可得到能带结构的一些特征。作为一种比较，在图 1-13 中我们将列出 Si 和 Ge 的 $\varepsilon_2(\omega)$曲线同预测的曲线(Greenaway 和 Harbeke，1968)。

• p. 32 •

迄今为止，我们只讨论了单粒子态间的光学跃迁，在单粒子态中电子被激发到导带，而在价带中留下一空穴。若我们将电子和空穴作独立的粒子处理，这是允许的，然而，这些准粒子带有相反的电荷，并通过有效势$-e^2/\varepsilon r$ 相互吸引。库仑势可能引发局域禁带态，如类氢杂质，因此在吸收谱中，不是从禁带能量 $E_g=h\nu$ 开始，而是在 $E_g-\frac{m^*e^4}{2\hbar^2\varepsilon^2}\cdot\frac{1}{n^2}$处，其中 m^* 是相应的有效质量。同样可由有效质量理论证明这个结果的合理性，只是比处理杂质稍微复杂一些。

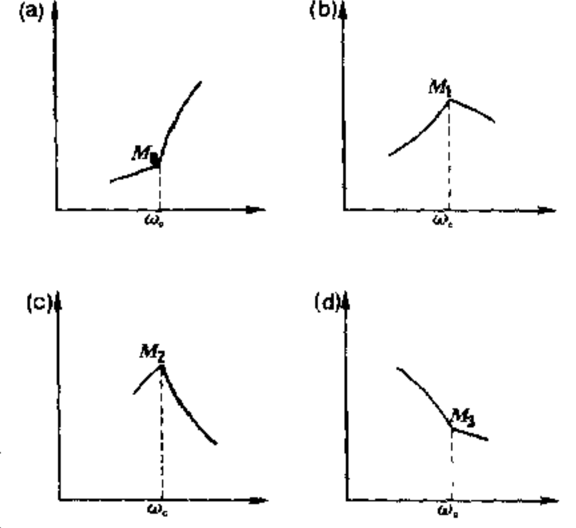


图 1-12　不同情况中临界点附近的联合态密度的图示

为得到激子波函数，我们将整个激发态总波函数写成如下形式(Knon，1963；Kittle，1963)：

$$\psi_{exc}=\sum_{k_e,k_h}a(k_e,k_h)\Phi(k_e,k_h) \tag{1-110}$$

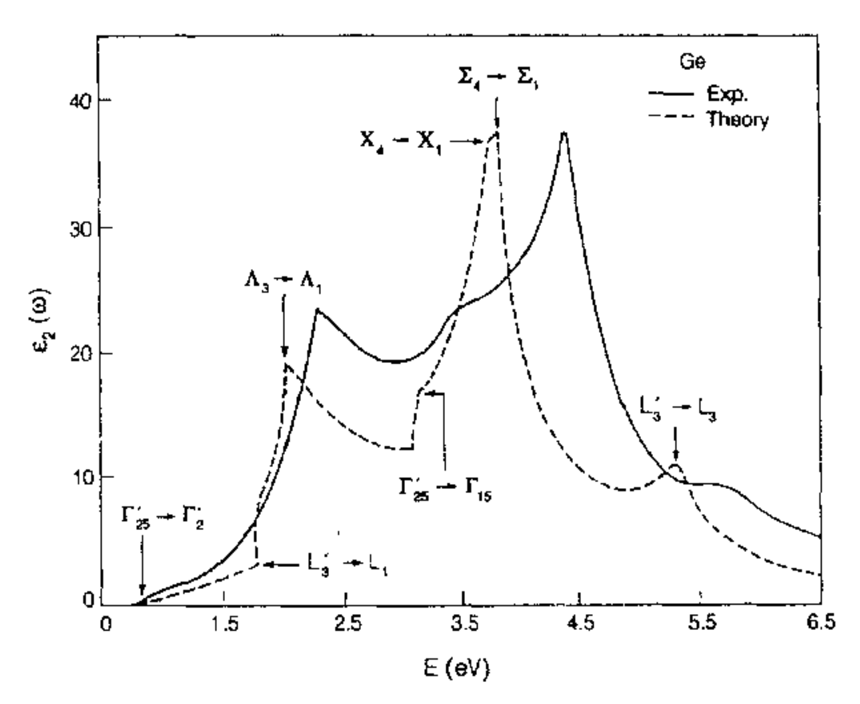


图 1-13　Ge 的 $\varepsilon_2(\omega)$ 的实验值和预测值

其中，Φ 对应于从由基态将波矢为 $\boldsymbol{k}_h$ 的价带电子激发到波矢为 $\boldsymbol{k}_e$ 的导带态而得到激发态。为了运用有效质量近似，首先我们通过傅里叶变换引入两粒子包络函数

$$F(\boldsymbol{r}_e,\boldsymbol{r}_h) = \sum_{\boldsymbol{k}_e,\boldsymbol{k}_h} a(\boldsymbol{k}_e,\boldsymbol{k}_h)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_e\cdot\boldsymbol{r}_e - \boldsymbol{k}_h\cdot\boldsymbol{r}_h)} \tag{1-111}$$

对于具有各向同性有效质量的简单能带极点，沿 1.1 节的思路，可看到 $F(\boldsymbol{r}_e,\boldsymbol{r}_h)$ 遵守下列有效质量方程：

$$\left\{E_g + \frac{\boldsymbol{p}_e^2}{2m_e^*} + \frac{\boldsymbol{p}_h^2}{2m_h^*} - \frac{e^2}{\varepsilon|\boldsymbol{r}_e - \boldsymbol{r}_h|}\right\}\cdot F(\boldsymbol{r}_e,\boldsymbol{r}_h) = EF(\boldsymbol{r}_e,\boldsymbol{r}_h) \tag{1-112}$$

这个 Hamilton 量中质心及其相关运动可分离出来，这样总能量变为

$$E = E_g + \frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2M} - \frac{m^*\mathrm{e}^4}{2\varepsilon^2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \tag{1-113}$$

其中，M 和 m^* 分别是总质量和简约质量，$\boldsymbol{k}$ 是质心运动的波矢。这样很清楚，最低激发态是那些 $\boldsymbol{k}=0$ 的态，而且这些态产生了类氢谱线。

· p. 33 ·

为了与单粒子跃迁进行比较确定激子吸收振动强度是有意思的。以前我们已经看到，对于给定频率，吸收强度是由光学矩阵元决定的。对许多电子态，矩阵元为

$$M_{\mathrm{exc}} = \langle\varphi_0|\sum_i \boldsymbol{p}_i|\psi_{\mathrm{exc}}\rangle \tag{1-114}$$

其中，$\sum_i \boldsymbol{p}_i$ 是单电子各独立动量的和，φ_0 是基态，ψ_{exc} 是激发态由方程(1-110)给出的一般形式之一。可将 ψ_{exc} 展开，并把 φ_0 和 $\varphi(\boldsymbol{k}_h\to\boldsymbol{k}_e)$ 表示成 Slater 行列式，这时 M_{exc} 变为

$$M_{\mathrm{exc}} = \sum_{\boldsymbol{k}_e,\boldsymbol{k}_h}\langle \boldsymbol{k}_h|\boldsymbol{p}|\boldsymbol{k}_e\rangle a(\boldsymbol{k}_e,\boldsymbol{k}_h) \tag{1-115}$$

我们已经看到，对于垂直跃迁，即仅当 $\boldsymbol{k}_e=\boldsymbol{k}_h=\boldsymbol{k}$ 时单粒子矩阵元是非零的。这个矩阵元

同前面定义过的 $M_{vc}(\boldsymbol{k})$是相同的，我们认为在 $\boldsymbol{k}$ 附近的小范围中 $M_{vc}(\boldsymbol{k})$是常数，由此得

$$M_{exc} = M_{vc}\sum_{k} a(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}) \tag{1-116}$$

从方程(1-111)定义的包络函数，我们看到当取 $\boldsymbol{r}_e-\boldsymbol{r}_h=\boldsymbol{r}$ 时，$\sum_{k} a(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k})$等于 $\int F(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r})d^3\boldsymbol{r}$，于是得到最后结果

$$|M_{exc}|^2 = |M_{vc}|^2\left|\int F(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r})d^3\boldsymbol{r}\right|^2 \tag{1-117}$$

对刚才考虑的简单模型，最低激子波函数为

$$F(\boldsymbol{r}_e,\boldsymbol{r}_h) = \frac{e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}}{\sqrt{V}}\frac{e^{-\frac{|\boldsymbol{r}_e-\boldsymbol{r}_h|}{a}}}{\sqrt{\pi a^3}} \tag{1-118}$$

其中，V 是试样体积，R 是质心位置，a 是激子 Bohr 半径，于是有

$$|M_{exc}|^2 = |M_{vc}|^2\frac{V}{\pi a^3} \tag{1-119}$$

这个结果将同由下式给出的单粒子谱进行比较：

$$|M(\omega)|^2 = |M_{vc}|^2\sum_{k}\delta\left(\hbar\omega - E_g - \frac{\hbar^2}{2m^*}|\boldsymbol{k}|^2\right) \tag{1-120}$$

其中，m^*是简约质量。这个求和简化成三维电子气的态密度，有

$$|M(\omega)|^2 = |M_{vc}|^2\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}(\hbar\omega - E_g)^{1/2} \tag{1-121}$$

为了同$|M_{exc}|^2$进行比较，最好计算直到频率 ω 的$|M(\omega)|^2$积分值，于是有

$$\frac{|M_{exc}|^2}{|M|^2_{integr(\omega)}} = 6\pi\left[\frac{\hbar^2}{2m^*a^2(\hbar\omega - E_g)}\right]^{3/2} = 6\pi\left(\frac{E_{1s}}{\hbar\omega - E_g}\right)^{3/2} \tag{1-122}$$

其中，E_{1s}是 1s 态的激子束缚能。典型的值为 $E_{1s}\approx 10\text{meV}$，$\hbar\omega - E_g\approx 200\text{meV}$，方程(1-122)的比值这时为 20%。

1.3.4 同实验结果的详细比较

我们给出一些最新的经验赝势能带同 X 射线光发射和反光发射的比较结果(Chelikowsky 等,1989)。这些同反射率数据结合的实验技术可以得到同占据态和空态有关的几乎所有信息。实验数据和理论的相互比较可对预测的有效性提供一个精确的测试。

• p. 34 •

Chelikowsky 等(1989)Cohen 和 Chelikowsky(1988)等人所使用的经验赝势是建立在局域的部分和非局域的部分上。局域部分，正如前面所说，限制其非零分量为 V_3，V_4，V_8 和 V_{11}，如 Chelikoesky 等(1989)所强调的，这个过程得到了关于反射率和光发射谱的精确描述。但是，对 Ge，GaAs 和 ZnSe，为得到类似的精确度，对赝势的非局域校正是必须的。这是离子实中的 d 态的缘故。它修改了三个材料的导带结构并使赝势非局域化。正如前面讨论那样，一个专门依赖于 l 的项的简单修正可写为

$$V_{NL}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}') = \frac{4\pi}{\Omega_a}(2l+1)P_l(\cos\theta)\cdot\int dr\, r^2V_l(r)j_l(\kappa_r)j_l(\kappa'_r) \tag{1-123}$$

其中，$\kappa=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}$，$\cos\theta=\kappa\cdot\kappa'/\kappa\kappa'$，$\Omega_a$ 是原子体积，P_l 是 Legendre 多项式，J_l 是球 Bessel 函数，$V_l(r)$是非局域修正。Chelikowsky 等(1989)对 V_l 用了一个简单的 Gauss 形式，其参

数对实验很适合。Cheliskowsky 等(1989)将局域和非局域参数制成了表。平面波展开截止于能量 $E_1 \approx 8\text{Ry}$,并通过微扰理论引入了 $E_2 \approx 13\text{Ry}$ 附加的平面波。Ge 和将 GaAs 的相应结果与图 1-14 和 1-15 的实验数据比较符合得相当好,尤其是注意到光发射和光学数据具有同样的精确度。

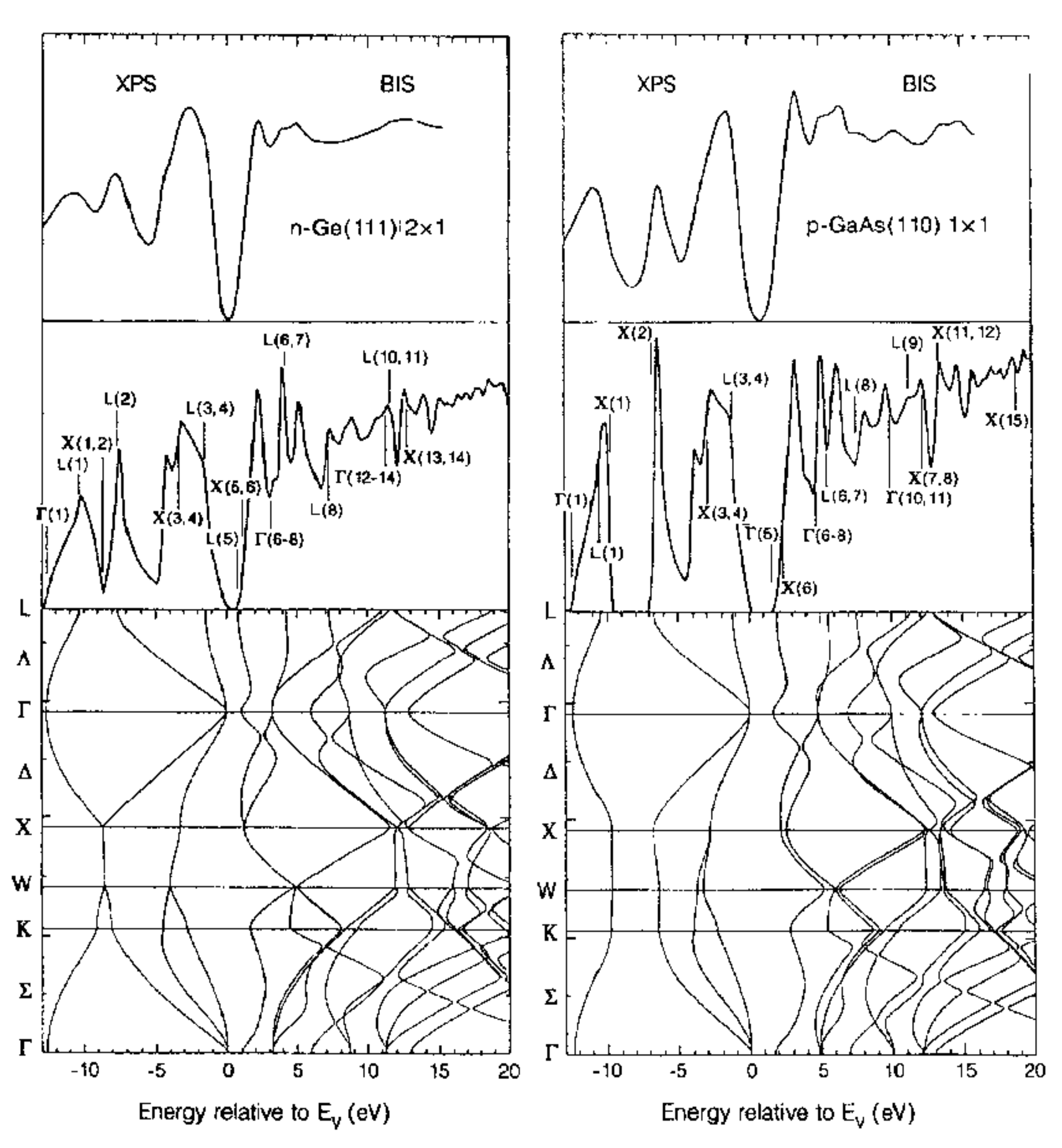


图 1-14 Ge 的光发射测量值与计算的态密度的比较:实验强度(上),理论态密度(中),相应的计算能带(下)。其中,垂直轴代表波矢、实验数据来自 X 射线光发射光谱(XPS)或韧致辐射单色谱(BIS)

图 1-15 GaAs 光发射测量值与计算态密度的比较

• p. 35 •

在这里,估计第一原理 G-W 法对这些材料的计算精确度令人感兴趣。首先我们要注意到,这些计算都是从局域密度计算开始的,而正如我们所见,在激发能量上导致了巨大

的偏差。一个结果取自 Hybersten 和 Louie (1986)，把价带结构同角分辨光发射作了比较(见图 1-16)。

1.4 其它低对称性晶体材料

在本节中考察其它情况的晶体半导体。在这些材料中，同闪锌矿材料相比，它的键要复杂得多，从某种意义上说，闪锌矿材料完全是共价键或部分离子键。我们首先将前面讨论过的四面体紧束缚问题推广到低位标情形，并由此开始讨论。特别注意属于链状结构的元素如 Se 和 Te，我们将紧束缚描述同光发射数据结果进行比较，并对薄层材料作简要的讨论。最后，我们考虑一类具有非常规键的半导体，硫属碲化物。

• p. 36 •

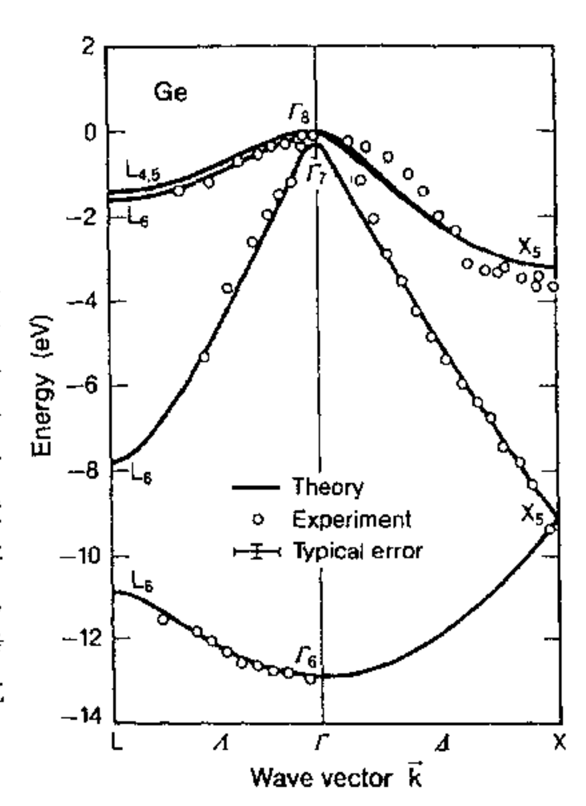


图 1-16 角分辨光发射同 Hybertsan 和 Loute 的 G-W 计算的比较结果，显示了典型的实验误差线

1.4.1 位标数小于 4 的共价材料的普遍结果

考虑每个原子同其近邻有 N 个等价键的系统。对四面体化合物，我们想建立一个可提供理解其能带结构简单原理的分子模型。对每个原子，我们建立 N 个精确或近似指向其最近邻的等价轨道。在所有情况下我们考虑 sp 最小基本原理，这通常是可能的，因为只有 4 个基本态用来构成 N 个有向轨道，($N<4$)，剩下的原子态则在将局域对称性考虑进去后决定(稍后我们就能看到如何做到这一点的特例)。

这样做了之后，几乎立刻就得到了基本电子结构。同双原子分子一样，有向态成对地强烈耦合在一起，并形成带有 σ 键态及 σ^* 反键态的 σ 键，就是这种耦合决定了 Hamilton 矩阵及其相干特性。在最低级的近似中，所有其它态都保持其原子价而没有耦合。得到的能级图像由 $N/2$ 个 σ 键态，$N/2$ 个 σ^* 反键态，以及 $4-N$ 个不成键的原子态组成。不成键原子态的数目取决于所考虑的特殊情况。当然，这些能级是高度简并的，并且如果分子模型是有意义的话，考虑更多的相互作用将使简并度提高而形成意义明确、分立的能带。

1.4.2 链型结构，如 Se 和 Te

一个指导性的链式结构见 1-17，它代表了一元素系统，其中每个原子形成两个等价键且键角为 90°。这种情况用来表示 Se 和 Te 的晶体结构并不确切，但非常接近，并且有助于我们了解这些材料的性质。我们将用紧束缚的观点来讨论这种情况，用赝势近似可得到同样能带的定性描述。

我们从分子模型开始讲述紧束缚的物理图像。正如前述，首先我们得建立两指向近邻

的有向态。利用图 1-17 中的局域轴，它们都是纯 p 态：p_x 和 p_y，在朝近邻的方向有正凸起。那么，由对称性，其它不参与组成 σ 键的原子态就会是 s 态及 p_z 态，垂直于这两键组成的平面。

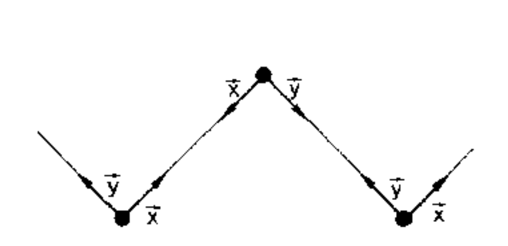
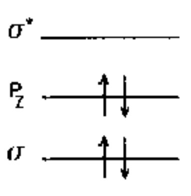


图 1-17 Se 和 Te 的简化链型结构



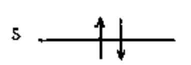


图 1-18 Se 和 Te 的分子能级。s 和 σ 间的能量差约为 15eV

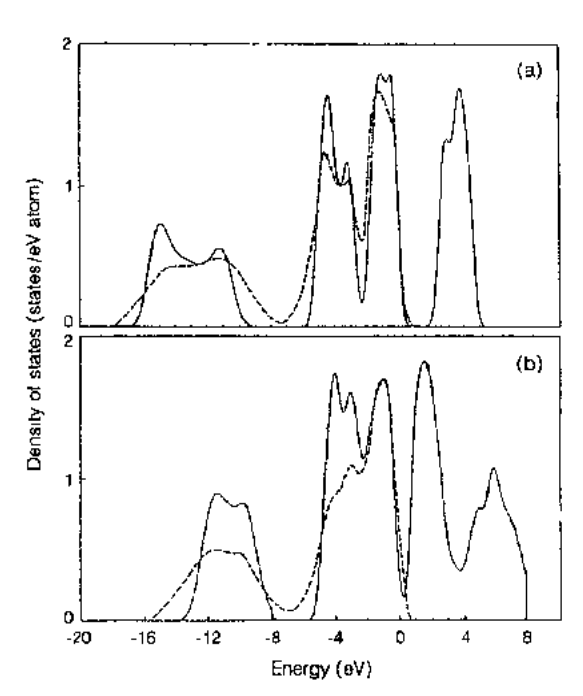


图 1-19 Se(a)和 Te(b)的光发射结果与计算态密度的比较。--- 实验值，-- 理论值

Se 和 Te 合适的参数大约为 $E_p-E_s\approx10\text{eV}$，$H_{\sigma\sigma}\approx-2\text{eV}$、由方程(1-64)，这意味着 $H_{s\sigma}\approx-1.3\text{eV}$ 和 $H_{\pi\pi}\approx-0.6\text{eV}$。这个分子模型的结果画在图 1-18 中。图中有每原子的电子数及其能态的性质。较高的价带是同众所周知的“孤对电子”相应的未成键态 p_z 带。图 1-19(Shevchik 等，1973)中光发射结果的比较说明该分子模型对结果已给出了一个实质性说明。

• p. 37 •

对共价系统，现在我们可以研究分子能级如何展开为能带的问题。我们分别处理每个能带，这在一级微扰理论中是有效的。我们使用了 1.2.3.1 小节中定义的最近邻紧束缚 Hamilton 量，它的 4 个参量分别为 H_{ss}，$H_{\sigma\sigma}$，$H_{s\sigma}$和 $H_{\pi\pi}$(注意在分子模型中已包括了连接与 σ 键相关的 p_x，p_y 函数的 $H_{\sigma\sigma}$)。s 带的情况比较简单，其中最近的邻间作用为 H_{ss}。我们处理每个单元晶胞包含两个原子的系统(图 1-17)，并很容易得到 s 带的色散关系

$$E_s(k)=E_s\pm2|H_{ss}|\cos\frac{ka}{2} \tag{1-124}$$

p_z 孤对电子带可同样处理，因为 p_z 轨道间只通过 $H_{\pi\pi}$相互作用耦合，于是有

$$E_z(k)=E_p\pm2|H_{\pi\pi}|\cos\frac{ka}{2} \tag{1-125}$$

σ 和 σ^* 带的展开涉及得稍微多些。让我们将成键和反键轨道都归入一原子下标为 i 的子

晶格，它们在晶胞中的近邻的下标 i'。由图 1-17，成键态和反键态可写成

$$\psi_{\substack{bxi\\a}} = \frac{\varphi_{xi} \pm \varphi_{xi'}}{\sqrt{2}} \qquad \psi_{\substack{byi\\a}} = \frac{\varphi_{yi} \pm \varphi_{y(i-1)'}}{\sqrt{2}} \tag{1-126}$$

这些态的能量为$\pm|H_{\sigma\sigma}|$。在紧束缚 Hamilton 量的作用下，相邻键间无相互作用，仅同次近邻的键有作用。甚至，x-键与 y-键不耦合导致双重简并带。这就简单地表明只牵涉到 $H_{\pi\pi}$相互作用，于是得到下述色散关系：

$$\begin{aligned} E_b(K) &= -\ |H_{\sigma\sigma}| + |H_{\pi\pi}|\cos(ka) \\ E_a(K) &= +\ |H_{\sigma\sigma}| + |H_{\pi\pi}|\cos(ka) \end{aligned} \tag{1-127}$$

· p. 38 ·

当然，图 1-17 中的线性链模型并不同于 Se 和 Te 的真实结构确切对应。这些材料的特征是螺旋状的链，每个单元晶胞有三个原子(Hulin，1966)。Se 的键角为 100°，Te 为 90°。这时，前述模型中的基本特征仍然有效。当键角不是恰好 90°时，在每个原子两个键组成的平面上构造两个对称的 p_x 和 p_y 轨道，仅近似地指向其近邻，接着构造一个垂直指向平面的 p_z 轨道，最后，让 s 轨道不参与耦合，这就得到一个同前一模型除在成键态反键态能级[现在改为$\pm|H_{\sigma\sigma}|\sin^2(\theta/2)$]外完全等价的分子模型，其中 θ 为键角。色散关系同前面简单模型相比也要做一些小小的修正，尤其是孤对子带，因为 p_z 轨道不再平行了。然而基本的定性特性依然不变。

所有紧束缚描述都被实验进一步证实了(Shevchik 等，1973)，同时也被经验赝势计算所证实(Schlüter 等，1974)。主要的不同之处在于键间的弱相互作用导致了某些三维特征，使态密度的一维发散减少到一定程度(Schlüter，1974)。

1.4.3 层材料

要在这里给出关于层材料已做的工作的完整报告是不可能的。我们就限制在晶体 Ge 的单硫族化合物 Ge-Se 和 Ge-Te 的情形内，这样我们可将上面所讨论的 Se 和 Te 链的简单模型推广到这里来。在这些材料中，Ge 和 Se(或 Te)原子有三重位标，键角接近 90°，而且它们由两维层构成，见图 1-20。

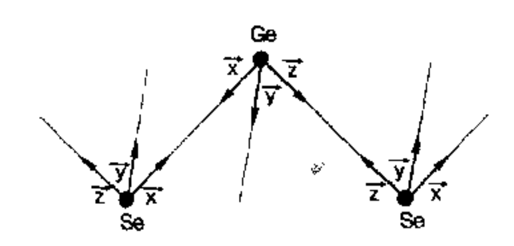


图 1-20 GeSe 的简化层结构

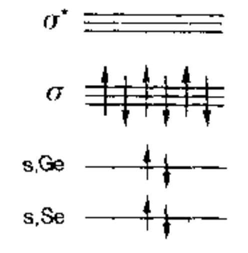


图 1-21 GeSe 的分子能级。s 和 σ* 级间的能量标度约为 15eV 量级

我们可用直截了当的方式将分子模型推广到这种系统中。我们对其作些理想化处理：讨论时取键间角为 90°，沿键的方向，在每个原子上建立局域位标轴 Ox，y，x。这个分子模型的自然基态即为 s 态及其相应的 p_x，p_y，p_z，轨道相对应的态，每个轨道都有正凸起指向一个近邻。当分子模型中 p 轨道成对耦合并导致 σ 成键态和 σ* 反键态时，s 态仍然没有耦合。得到能级结构如图 1-21 所示，每个 GeSe 单元的电子数为 10。既然每个单元有 2 个

“s”态，3个σ态和3个σ*态，由此可得出所有s态和σ态都被填充了并形成了价带的结论。σ成键态和σ*反键态间即为基本禁带。

· p. 39 ·

对于图1-21中的能级位置，利用Bergignat等(1988)文中的参数值对GeSe进行了计算。Se的s能级非常低，接着是Te的s能级，及σ和σ*能级。所得到的价带同XPS的晶体GeSe测量所得吻合得很好。注意，σ能级的态密度为s能级的3倍。

1.4.4 一类新材料：硫属碲化物

这些材料的一个主要意义是它们能明白地显示在一类具有非常复杂结构的半导体中能带理论如何阐明对化学键的认识。本小节是对Lefebvre(1987)文的一个概括。

锡和碲原子的电子组合为Sn：$[Kr]4d^{10}5s^25p^2$，Sb：$[Kr]4d^{10}5s^25p^3$。一些硫属化合物是绝缘体，其键有很强的共价特征；而其它硫属化合物则以孤对电子$5s^2$为特征，$5s^2$电子并不参与成键但又同Sn或Sb的位标及结构填充直接相关(Gillespie和Nyholm，1957)(例如，这种相关性是化学价壳层电子对排斥理论VESPR的基础(Gillespie，1972))。这些材料的特征是大范围的电学行为(绝缘体，半导体，半金属)。它们的一般分子式可表示为B_bX_x，$A_aB_bX_x$或者$A_aB_bX_xI_i$其中原子都是碱性的或者碱土性的，或A为Tl，Pb，B为Sn或Sb，X为硫族元素(S，Se，Te)，I为碘。

迄今为止，对于这一族材料的系统分析由确定它们的原子结构和电导率以及对^{119}Sn和^{121}Sb所做的Mössbauer实验等测定所组成。由此Lbanez等人(1986)用有关$5s^2$未共享电子对的“反对称”和“非局域作用”概念建立了一个化学键的简单图像。这就使得通过联合使用光发射(UPS和XPS)测量手段和能带结构计算来分析这些见解的确切含义变得有趣了。我们在下面的讨论中可看到，这使我们可以得到这一类材料的电子特性的清晰图像，而且更进一步，可推导出满带结构的分子近似，并由此可清楚地认识关于$5s^2$未共享电子对的电子分布畸变的物理性质。我们考虑了由Sb家族选出的五个有代表性的分子，即SbI_3，Sb_2Te_3，SbTeI，TlSbS2，及Tl_3SbS_3，来展示整个范围中的电子性质。

首先概括以前对这些材料的电子性质的理解。第一，X射线衍射研究提供了与价键(共价，离子，或Van der Waals)性质相关的键长和键角，及由于$5s^2$未共享电子对的立体化学活性E(Sb)所引起的Sb原子周围的堆集失真。Mössbauer能谱学则通过同分异构体间的移位δ(与核的5s电子密度直接相关)和反映电场梯度变化的四极矩分裂Δ，给出了有关Sb原子周围的电子分布信息。利用这些数据再加上其电学特性(电导率σ，禁带宽度E_g)，依照它们E(Sb)的行为，可将这些材料分为三组：

· p. 40 ·

i) E(Sb)是立体化学非活性的，局域在Sb原子核附近，带有很强的$5s^2$特征，这同Sb原子周围的八面体构造及其绝缘行为(如：SbI_3)对应。

ii) E(Sb)是立体化学活性的，这可由Sb原子的扭曲空间和Sn原子核相应的5s特征减少看出，可导致s-p轨道杂化。这些材料为半导体($1.2eV \leqslant E_g \leqslant 2eV$)，有弱电导率($\sigma \approx 10^{-6} \sim 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$)。

iii) E(Sb)也是立体化学非活性的，即首先Sb像第一组中那样也是八面体构造的，但原子核处有5s密度的损失。这些化合物是半金属($E_g \approx 0.1eV$，$\sigma \approx 10^3 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$)，于是

未共享电子对的 $E(Sb)$ 被认为是部分非局域的(Lbanez 等,1986)。

在这些已知性质的基础上,Lbanez 等(1986)提出了一个关于能带结构的试探性描述,其主要特征如图 1-22 所示,图 1-22(1)对应情形(i),(2)(3)对应有 sp 杂化的情况(ii),而(4)对应非局域的 $5s^2$ 未共享电子对。重要的一点是这样一个描述作出了用基本原理难以理解的"5s"带由价带底移到价带顶的假设。

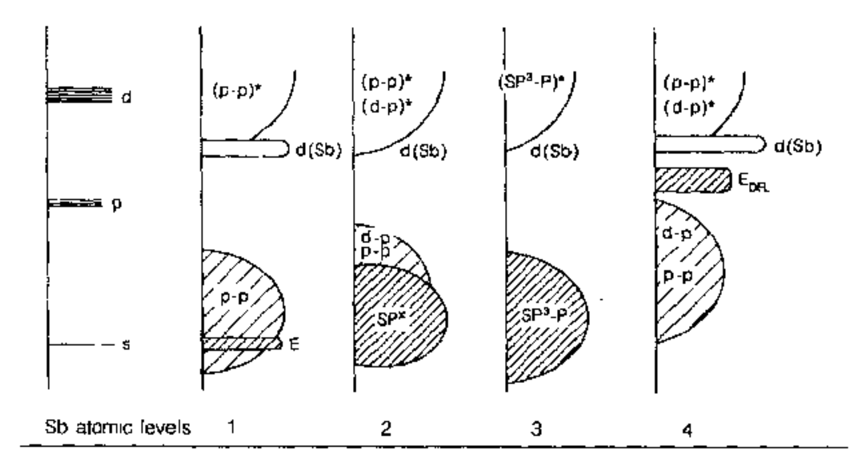


图 1-22 最初提出的硫属碲化物的态密度。较低和较高能级间的能量标度为 10--15eV

• p. 41 •

为了更好地理解这些电子性质,需要进行能带结构的计算,但鉴于每个晶胞中原子数目很大,(这些材料估计在 6 到 24 间)这是难以做到的。由于这个原因,运用经验紧束缚理论是必要的,其所做简化允许我们做全面计算。这些材料的紧束缚描述是建立在运用一"s-p"最小基本集以及通常所用到的忽略原子间覆盖项的基础上的。其 Hamilton 量的矩阵元取自 Harrison 的最新经验参数(Harrison,1981),然而,由于有几个接近的邻近距离,情况就复杂多了。为说明这一点,我们将 Harrison 描述运用在同其最近邻间距为 R_1 的原子的原子间矩阵元 $H_{\alpha\beta}(R_1)$ 上,并用比例换算定理确定其它的 $H_{\alpha\beta}(R)$:

$$H_{\alpha\beta}(R) = H_{\alpha\beta}(R_1)\exp\left[-2.5\left(\frac{R}{R_1}-1\right)\right] \tag{1-128}$$

当 R 位于 R_1 和被选作正确代表晶体的截止距离 R_c 之间时,上式是成立的。关于使用指数相关性和参数 2.5 的讨论可见文献 Allan 和 Lannoo(1983)。当然,任何类型经验理论必须经过多种方法检验,正因为这一点,我们用 XPS-UPS 测量进一步证实价带态密度的预测,它对紧束缚给出一个合理的描述。一些特性结果再现于图 1-23。由此我们看到经验紧束缚计算正确地给出了价带态密度的主要峰值的数目和位置,并给出了正确的价带宽度。原则上,紧束缚描述更适用于价带,但表 1-2 表明其对禁带的预测同实验符合得也很好。这样就可以计算 Sb 原子上的 5s 电子数 N_s,而 N_s 是决定 Mössbauer 同分异构体移位 δ 的基本量。图 1-24 指出了测量值 δ 和计算值 N_s 间的线性相关。这个比值证实了能带结构测定给出了同这些化合物电子结构完全一致的物理图像。这些结果中一个显著特征为 5s 电子丢失非常小,最大不超过 0.10,Sb 原子强或弱的 5s 特征概念同非局域化概念紧密相关,因为晶体中的带态通常在整个晶体中是非局域化的。但是,若我们将它们对 Sb 原子 5s 电子总体的贡献加起来,总是得到 $N_s \approx 2$。对能带结构的最后说明是在所有情形下都可发现,价带底的 Sb 5s 态密度同将 $5s^2$ 非局域化与态密度向高能量的移位联系起来

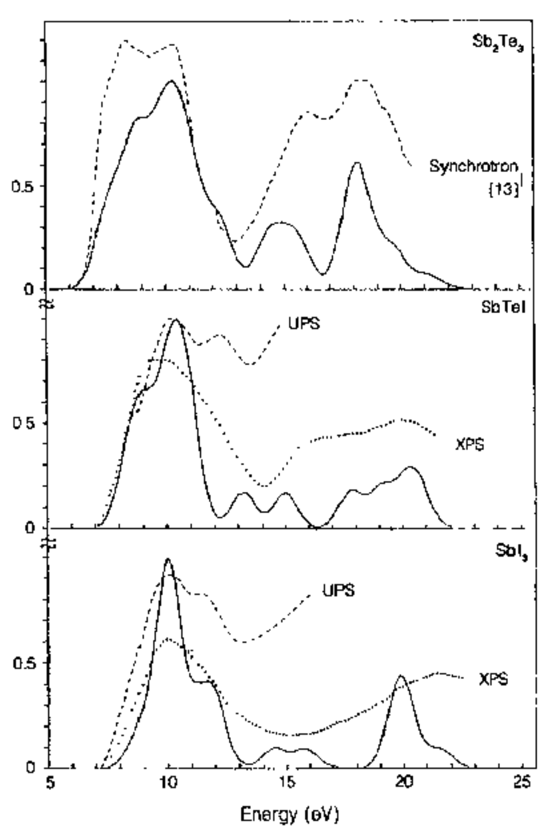


图 1-23 硫属碲化物预测的价带态密度与 UPS 和 XPS 谱的比较。全部谱(n)都与理论一致。垂直轴表示任意单位下的态强度或态密度

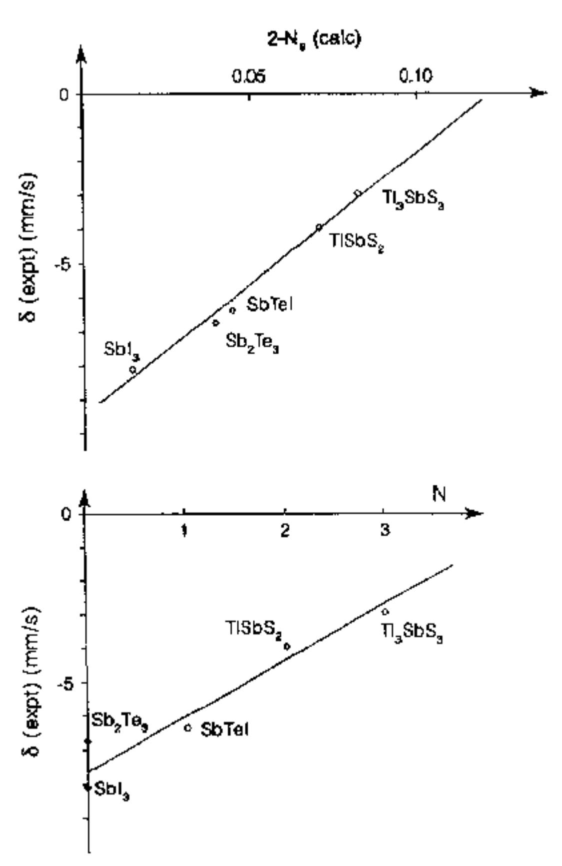


图 1-24 Sb Mössbauer 同分异构体移位 δ 与 $2-N_s$(N_s 是 Sb 的 s 电子数)和失去的邻接原子数 N 的关系

表 1-2 理论带隙(E_g,p)与实验值(E_g,e)的比较(以 eV 为单位)

化合物	E_g,p	E_g,e
SbI_3	2.40	2.30
Sb_2Te_3	0.14	0.21
SbTeI	1.32	1.45
$TlSbS_2$	1.73	1.77
Tl_3SbS_3	2.12	1.80

的图 1-22 所示定性化学情况是相抵触的。

• p. 42 •

这样,可仅用一简单物理模型取得一较好理解。为此,我们考虑将图 1-25 中由完整的八面体组成的 Sb 原子直接环境作一个合理的一级描述,来理想化原子结构。但是,在 $i=1 \sim 6$ 的 6 个可能位置中,有 N 个是空的,于是我们将这样一个 Sb-M_{6-N}单元作为一个分子,它的基本波函数取为 $\varphi_s,\varphi_x,\varphi_y$ 和 φ_z,它们是 Sb 原子和 χ_i 的 s 态和 p 态,而 χ_i 为现有指向 Sb 原子的(即在此方向上正凸起)M 原子的"p"态。Sb 和 M 原子的"p"能级落入同一能区,为简单起见,我们认为它们是简并的,与此同时,Sb 原子的 s 能级比它们低约 10eV。由此,我们首先单独处理 p 态间的耦合。在给定方向 $\alpha=X,Y$ 或 Z 上,有两类情况(图 1-25b):

i) 有两个 M 原子 $i(=1,2$ 或 $3)$及 $j(=4,5$ 或 $6)$。这种情况下,Sb 的 p 态,φ_α 仅同对应的反对称组合$(\chi_i-\chi_j)/\sqrt{2}$耦合,得到一 σ 成键态和 σ^* 反键态,而对称的$(\chi_i+\chi_j)/\sqrt{2}$保持在 p 能量。

ii) 只有一个 M 原子 i。这种情况下 φ_α 同 χ_i 耦合也给出 σ 和 σ^* 态,但它们之间分裂较小。

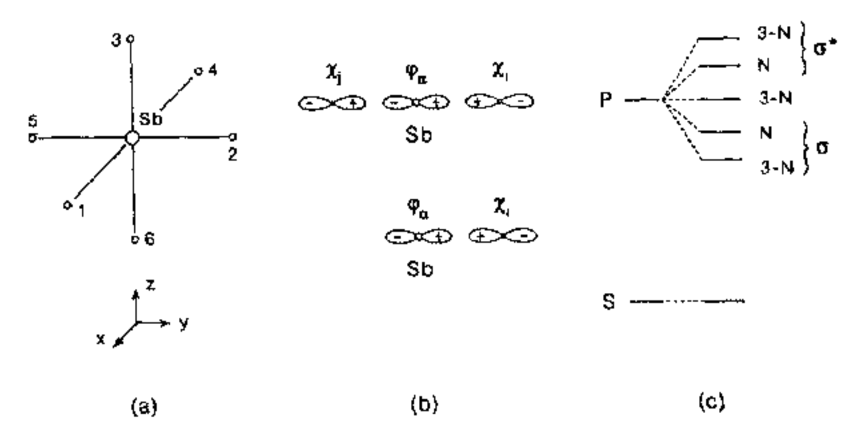


图 1-25 硫属碲化物的简化分子模型：(a)一个 Sb 原子周围的理想八面体；(b)沿一根轴不丢失或丢失一个邻近原子的两种可能情况；(c)最终的能级结构图

• p. 43 •

得到的能级结构见图 1-25(c)。除 σ^* 反键能级外的所有分子能级都被填满。这时 Sb 原子的 5s 电子数正好是 $N_s=2$。唯一能使 N_s 减小的因素是 φ_α 与空的反键态 σ^* 间的耦合，然而在情形 i)中，这些是反对称的，因而电子对称耦合消失了。但在情形 ii)中这是不正确的，它们中存在这种耦合并使 N_s 减小。于是我们得出结论：如果 $0\leqslant N\leqslant 3$，N_s 总减少量同 M 原子的缺少量 N 成正比。图 1-24(b)所示化学移位 δ 作为 N 函数的曲线也是一直线，但同图 1-24(a)相比精确度降低了。联系 $2-N_s$ 与 N 的常数因子可用二级微扰理论估计，得到一同图 1-24(a)可比拟的结果。这意味着简单分子模型反映了 5s 非共享电子行为的本质。

总之，XPS 测量和能带结构计算给出的这些材料的十分清晰的描述允许我们，例如，理解与 Sb 原子核中 5s 电子密度相关的 Mössbauer 化学移位 δ 的变化趋势。这给出了原先在固体化学中使用的 $5s^2$ 非共享电子对反对称性和非局域化的经验概念的精确含义。

1.5 非晶半导体

在前面章节中，我们已经讨论了不同位标数的几种晶体共价键系统的性质。这些通常是这样确定的，每个原子满足其局域价要求。在许多情况下，这导致 $8-N$ 或八隅体法则，通过公式 $Z=8-N(N\geqslant 4)$ 将位标数 Z 同原子价联系起来。但是，对于本法则有许多例外，如 Ge-Se 晶体中，Ge 和 Se 位标数 Z 都为 3，而不是 4 和 2。在这些共价键材料中，内聚能主要由最近邻的局域键结构引起，而不是同金属一样是由未完全填充的宽带引起。这种内聚能对键角的变化和长程有序比对共价键的伸缩更不敏感。这可以解释为什么在合适制备条件下，这些材料的大多数可同时处于以长程无序为特征的无定型态或玻璃态上。但是，如同径向分布函数测定所表明的那样，这些系统仍具有类似于在晶相中观测到的严格定义的短程有序。

本节中，我们探讨非晶半导体的一些性质。首先考虑一些元素无定型体系如 α-Si，α-As和 α-Se，并研究态密度的可能修正，然后我们详细讨论一典型本征缺陷的特性，如 α-Si 中的孤立悬挂键，最后对一些复杂体系，如 SiO_x，Ge_xSe_{1-x}…的电子结构作些说明。

1.5.1 无定形半导体的态密度

在1.1节中的定性讨论中预计无定形半导体可能存在能带。在这些情况下,赝连续态区的出现不仅是因为有大量的原子,也是因为有一些这种结构固有的无序引起的,这种无序将使能谱展宽直至带尾。

• p. 44 •

要获得有关无定形态准确的感性认识,建立一个数学上易于控制,且可看作是参照位的理想化模型是必须的。为此发展了连续随机网络来建立如 α-SiO_2,α-Si,α-Ge 体系的模型。网络由象征原子和键的小球和棍子组成,随机地将它们连在一起,没有自由端或悬挂键。通常,这种网络可导出一接近于经验函数的预测径向分布函数。然而,它们仍是理想化的描述,因为真实的材料中有原子团、悬挂键及其它可能的差异。

假设我们即将处理 α-Si 的一个这样的理想晶格。首先遇到的问题是涉及能带结构的一般形状:它可以导出基本能隙并得到和晶系同样的价带结构吗?这种复杂问题的一个令人感兴趣的答案可以从那些由经验紧束缚理论所提供的简化 Hamilton 量中得到。这项工作由 Weaire 和 Thorpe(1971)在 Leman 和 Frielel(1962)首次提出的 Hamilton 量的基础上完成了,其中使用了 sp^3 杂化且只有两个参数:在这样杂化间的内键耦合,和中心在同一原子上的任两个杂化间的耦合。在这里用 1.3.1.1 小节中对晶体 Si 所描述的更复杂的 Hamilton 量将重新得到同样的结论。同晶体完全一样,我们再次建立成键和反键轨道,并分别处理成键和反键的能带展宽问题。先集中考虑成键带。我们得到类似(1-76)的方程

$$(E - E_b + 2\Delta)a_{bij} = \Delta(S_i + S_j) \tag{1-129}$$

考虑到我们是在处理一个元素系统($\Delta_A=\Delta_B=\Delta$),该表达式直接对 j 求和,得

$$(E - E_b - 2\Delta)S_i = \Delta\sum_j S_j \tag{1-130}$$

其中对 j 的求和延伸到原子 i 的最近邻。方程(1-130)同在相同晶格上的 s 带具有与最近邻相互作用时得到的方程相同。

$$\varepsilon S_i = \sum_j S_j \tag{1-131}$$

于是,两矩阵本征值之间关系为

$$E = E_b + 2\Delta + \Delta\varepsilon \tag{1-132}$$

方程(1-131)定义的 Hamilton 矩阵叫做连接矩阵,广义拓扑理论(Ziman,1979)告诉我们由于位标数的限制,本征值 ε 必须在$[-4,+4]$的范围中,这意味着成键态能量必须在下式所示区间中:

$$E_b + 2\Delta - 4|\Delta| \leqslant E \leqslant E_b + 2\Delta + 4|\Delta| \tag{1-133}$$

这个结果与晶体的完全相同,因而 α-Si 理想模型的成键带应具有同 c-Si 同样的能量间隔。同样的推理可应用于反键带。因此对于同样模型,两个带之间的禁带至少同晶体的禁带一样大。计入键态和反键态间的相互作用,由于两个带之间的相互斥力,只能使禁带变大。

因此,本模型的第一个结论是在 α-Si 中禁带依然存在。第二个问题涉及价带结构。晶体中一些特有的态密度结构是由 Van Hove 奇点引起的,正如我们上面所讨论的,Van Hove 奇点是长程有序的一个标志。在无定形体系中,这些特征消失了,将晶体与位标数为

4 的 Bethe 晶格的连接矩阵方程(1-131)的态密度 $n(\varepsilon)$(Lannoo,1973)进行比较就可以看出这一点。实际上这就是 XPS 和图 1-26的 $\varepsilon_2(\omega)$曲线对 c-Si 和 a-Si 所显示的结果。

· p. 45 ·

a-Si 的实际原子结构很可能与理想化的不同。为满足局域束缚限制,大概会出现键角甚至键长的改变。这将引起带尾。于是期望的禁带区域中并不是没有能态的,因为导带尾将同价带尾有交叠,如图 1-27 所示。至于输运特性,这些态的局域或非局域性质就重要了。一个普遍接收的观点(Ziman,1979;Weaire,1981)是迁移率边分开了两种能态,如图 1-27 所示。最后,由于在键中存在缺陷,特别是下节要讲的悬挂键中存在缺陷,使得情况复杂化了。

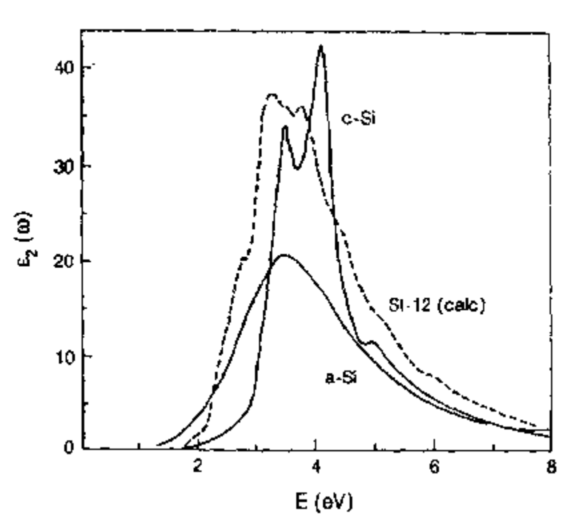


图 1-26 c-Si 和 a-Si 的 $\varepsilon_2(\omega)$曲线的比较。用 ST12 结构计算出的曲线用虚线表示

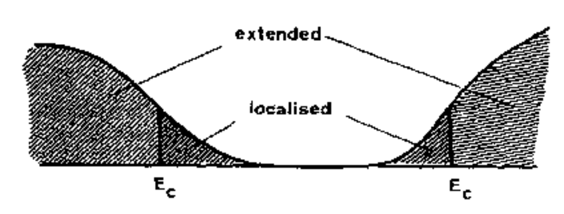


图 1-27 无定形半导体禁带区域中的态密度图示

关于无定形或玻璃态半导体的完整观点由 Ziman(1979)给出,关于局域和扩展态的详细考虑可在 Ziman(1979)和 Weaire(1981)中找到。

1.5.2 悬挂键

在四面体位标材料中在许多物理场合均牵扯到键的断裂。其最简单的、已有大量文献说明的例子是 Si-SiO_2 界面的 P_b 中心,它对应于三位标 Si 原子,即孤立的悬挂键。这种缺陷也很可能出现在 α-Si 中。另一个众所周知的情况是 Si(较小程度在化合物)中的空位,那里有四个相互作用的悬挂键。

让我们首先简短地回顾悬挂键的基本物理特性。最简单的描述来自以 sp^3 杂化轨道构成的原子基为基础的紧束缚模型。其体材料性质取决于与同一最近邻键相关的 sp^3 杂化对间的耦合,这导出了键态和反键态,然后,由于较弱的键间相互作用而展宽,从而分别产生了价带和导带。在键-反键模型中,断裂的键留下一个未耦合的或者悬挂的 sp^3 轨道,其能量在键态和反键态之间的中间位置。当考虑键间耦合时,这导致一个悬挂键态,其能量在禁带区域,它的波函数也不再是纯 sp^3 的了,而是沿骨架有些非局域化。

· p. 46 ·

在实验上,对于 P_b 中心,即在 Si-SiO_2 界面的三位标 Si 原子,这个孤立的悬挂键情况实现得最好(Poindenter 和 Caplan,1983;Caplan 等,1979;Johnson 等,1983;Brower,1983;Henderson,1984),但它也可能出现在无定形 Si 中(Jackson,1982;Street 等,1983),同样在晶界或位错处。这些主要通过电子自旋共振(ESR)(Poindenter 和 Caplan,1983)、深能级瞬态谱(DLTS)(Johnson 等,1983;Cohen 和 Lang,1982)及电容随频率变化和光

学实验(Jackson,1982;Johnson 等,1985)来识别,可以看到下列图像:

i) 孤立悬挂键有三种荷电状态:正电性 D^+,中性 D^0 和负电性 D^-。它们分别对应悬挂键态中有 0,1,2 个电子情形。

ii) 有效库仑势项 U_{eff},即受主和施主能级的能量差,其范围从 α-Si 的 0.2～0.3eV (Jackson,1982),到 Si-SiO_2 界面的大约为 0.6eV(Johnson 等,1983)。

ESR 测量通过 g 张量和超精细相互作用给出顺磁态 D^0 的信息。它们的数据分析指出在三价原子中有效"s"电子数占 7.6%,"p"电子数占 59.4%,这同原子中局域化的悬挂键态总计达 67%,并且"s"对"p"比值为 13%,而不是纯 sp^3 杂化的 25%相对应。最后一个特征显示了一个平面 sp^2 杂化的趋势。

对孤立悬挂键已经进行了一些计算,然而其中只有两个涉及到嵌入一无限系统的三位标 Si 原子而不是 Bethe 晶格。第一个是自洽局部密度计算(Bar-Yam 和 Joannopoulos,1986),它得到的库仑项(即无电子弛豫)纯电子值为 $U=0.5$eV。第二个是紧束缚 Green 函数法,是利用强加在三位标 Si 原子上的局域中性化来计算悬挂键能级(Petit 等,1986)。这样得到的施主和受主能级分别为 $\varepsilon(0,+)=0.05$eV 和 $\varepsilon(0,-)=0.7$eV。它们的差对应 $U=0.65$eV,同局部密度结果符合得很好。这两个值都同体系统中悬挂键相对应并可以下列方式简单地理解为:Si 的纯原子内库仑项大约为 12eV;首先由于悬挂键态在三价原子上只有 70%的局域化了,它被减少二分之一;最后,由于介质屏蔽它进一步被减小到十分之一($\varepsilon\approx10$)。最终结果 $6/\varepsilon$ 得到所需的数量级为 0.6eV。但是在 Si-SiO_2 界面,由于屏蔽少了,情况也就变了。一个简单的讨论导致用$(\varepsilon+1)/2$ 来代替 ε,因此 P_b 中心的电子库仑项将是前述值的 2 倍,即 $U(P_b)\approx1.2$eV。

一个非常重要的论点是电子-晶格相互作用。对三位标原子没有理由保持其四面体位置。一个非常简单的紧束缚模型(Harrison,1976)指出这种原子的确受到一个依赖于悬挂键态总数的轴向力的作用。这被更完善的计算所证实(Bar-Yam 和 Joannopoulos,1986)。最后的结果是,当悬挂键态为空(D^+)时,三价原子趋向于在其三个近邻所构成平面上(键角 120°)。另一方面,当其被完全填充时(D^-),它从该平面移开去并构成一个类似 5 价原子的结构,键角小于 109°,最后,D^0 情形时,明显是一中间状态,原子略为移向其近邻所构成平面。

• p. 47 •

这三种荷电状态:D^+,D^0 和 D^-分别对应占据数 $n=0,1,2$,于是总能量可写为如下形式:

$$E(n,u) = nE_0 + (1/2)Un^2 - F(n)\cdot u + (1/2)ku^2 \tag{1-134}$$

其中,u 是三位标 Si 原子沿轴向外的位移,$F(n)$为与占据数相关的力,U 为电子-电子相互作用,k 相应于与 n 几乎无关的弹性常数。我们将 $F(n)$线性化

$$F(n) = F_0 + F_1(n-1) \tag{1-135}$$

并对 u 将 $E(n,u)$最小化,得 $E_{min}(n)$。$E_{min}(n)$的一级导数当 $n=1/2$ 和 $n=3/2$ 时给出 $\varepsilon(0,+)$和 $\varepsilon(-,0)$能级。二级导数给出有效相关能量:

$$U_{eff} = U - \frac{F_1^2}{K} \tag{1-136}$$

理论估计(Bar-Yam 和 Joannopoulos,1986;Harrison,1976)给出 $F_1\approx1.6$eV·Å^{-1}和 $k=$

4eV(Å^{2})$^{-1}$(Lannoo 和 Allen,1982),因此 F_1/k 量级为 0.65eV。这个结果对于 α-Si 中悬挂键来说极其复杂,按 Bar-Yam 和 Joannopoulos(1986)的推算 α-Si 的 U_{eff}略小于零,但此结果对局部环境变化很敏感。另一方面,若 $U\approx1.2$eV,则在 Si-SiO_2 界面的 P_b 中心将对应 $U_{eff}\approx0.6$eV,这同实验符合得很好。

理论指出的在 α-Si 中悬挂键的 U_{eff}略小于零情况导致能级序列的反转,这种情形下 D^0 态永远不是稳定的(Bowrgoin 和 Lannoo,1983)。这与实验并不符合,在实验中观测到了看上去像 D^0 态的特征谱的 EPR 谱。这种不同的一种可能原因是 α-Si 中包含过位标原子(Pantelides,1986),它们可能引起了所观测到的特征。然而,新的 EPR 细致的测量(Stutzmann 和 Biegelsen,1989)似乎排除了这种可能性,实际情况是悬挂键确实存在且有一正的 U_{eff},这意味着由于一些尚未清楚的原因,理论计算中对电子的 U 估计过低了。

1.5.3 SiO_x 玻璃

我们现在以原先发展的紧束缚探讨的扩展为基础,对这些玻璃的价带结构作一个简化分析。

首先考虑 SiO_2 所用分子模型本质上就是由 Harrison 和 Pantelides(1976)发展的那个。Si-O-Si 单元的建立见图 1-28。同样,在 Si 原子上建造了 sp^3 杂化,而在氧原子上则保持了自然 sp 基。氧的"s"态是能量最低的,在一级近似中,它同其它态的耦合可忽略不计。在它的原子值 $E_s(O)$处,它将保持原子的样子。另一方面,氧的 p 态能量 $E_p(O)$同 Si 的 sp^3 能量 $\bar{E}$ 较接近,因此相应的态间相互作用要考虑。图 1-28 中 Si-O-Si 单元中的分子态于是由指向氧原子的两个 sp^3 杂化 a 和 b 及氧的"p"态 p_x,p_y,p_z 组成。十分清楚 p_z 垂直于 Si-O-Si 平面,在这一级近似中,它将不参与耦合,在原子值 $E_p(O)$处给出一个能态。从而 sp^3 态 a 和 b 只能通过这些态在与最近邻方向对应的轴上的投影同 p_x,p_y 耦合。所有的相互作用都将减小到一个参数 β_p,β_p 定义为一 sp^3 轨道与沿相应键的 p 轨道的相互作用。由于对称,p_x 只同$(a-b)/\sqrt{2}$作用产生了强成键和反键态,其能量为

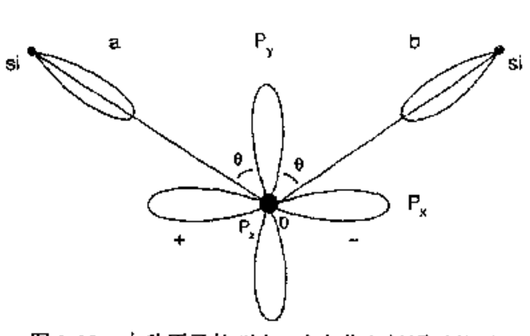


图 1-28 由硅原子的两个 sp^3 杂化和氧原子的两个 p 态构成的组成分子模型的 Si-O-Si 单元,p_z 垂直于图平面

• p.48 •

$$E_{S_A^B}=\frac{\bar{E}+E_p(O)}{2}\mp\sqrt{\left(\frac{\bar{E}-E_p(O)}{2}\right)^2+\beta_p^2\sin^2\theta} \tag{1-137}$$

而 p_y 同$(a+b)/\sqrt{2}$的相互作用则产生弱的成键和反键态

$$E_{W_A^B}=\frac{\bar{E}+E_p(O)}{2}\mp\sqrt{\left(\frac{\bar{E}-E_p(O)}{2}\right)^2+\beta_p^2\cos^2\theta} \tag{1-138}$$

其中,2θ 是 Si-O-Si 键角。

• p.49 •

导出的每个 Si-O-Si 单元的价带态密度,示于图 1-29 中。它由在能量 $E_s(O)$,E_{sB},E_{wB} 和 $E_p(O)$处的 δ 函数构成,每个 Si-O-Si 单元中每个态的权重均等于 1。现在可以分析像

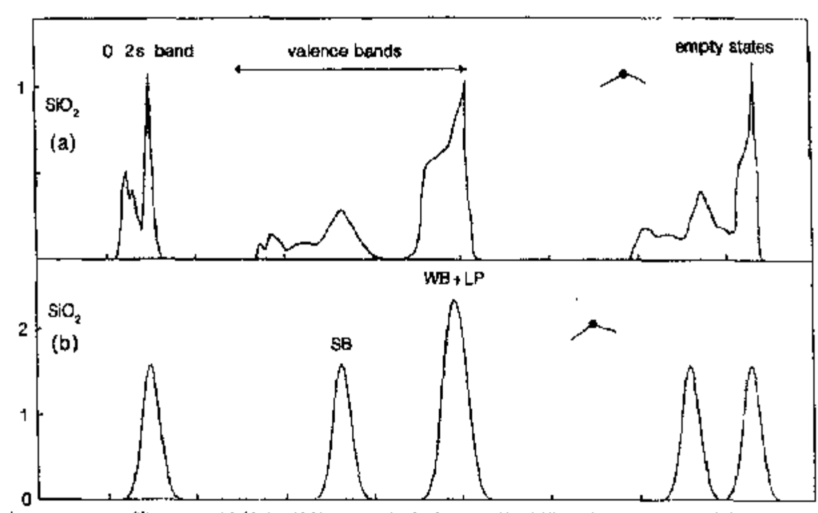


图 1-29 (a)由 Robertson 等(1983)计算得到的 SiO_2 态密度。(b)分子模型中 Gaussian 展宽为 0.5eV 的态密度。垂直轴代表任意单元中的态密度,水平轴代表以 5eV 为单位的能量,SB 代表强键(strong bonding),WB 代表弱键(weak bonding),LP 代表未共享电子对状态(lone pair)

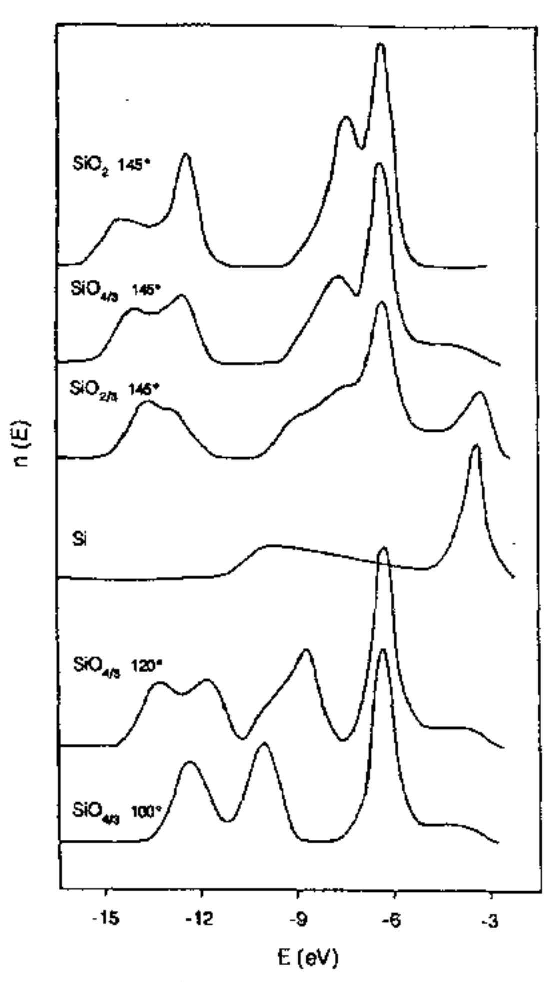


图 1-30 SiO_x 系列中不同组成与不同键角的价带理论密度。在每条曲线中平坦部分代表 $n(E)$ 为 0。所有这些讨论都与 SiO_x 系统和 Si-SiO_2 界面过渡层价带相关的实验观测定性吻合

纯 Si 那样的更远的相互作用的影响。若我们称 Δ_S 和 Δ_W 为相邻 Si-O-Si 单元中强和弱键态间的相互作用,那么简单地用 Δ_S 和 Δ_W 替换 Δ,就可以重复前面对 Si 的处理过程。这意味着,我们获得了强和弱键带的态密度具有同硅的完全相同的形状,它由重叠的一个宽带和一个窄带构成,近乎平带。这种行为明显地体现在图 1-29a 中所计算的态密度中。这些结果同光发射数据(Hollinger 等,1977;Di Stefano 和 Eastman,1972;Lbach 和 Rowe,1974)和更复杂的数值计算(Chelikowski 和 Schlüter,1977;O'Reilly 和 Robertson,1983)定性符合得很好。由方程(1-137)和(1-138)提供的基本信息是:强键带与弱键带间的分裂是 Si-O-Si 键角 2θ 的敏感函数。任何引起 θ 无序变化的原因例如—应变 SiO_2 层的存在都可能引起这两个带的展宽和部分填充它们之间的禁带。注意,在极端情况下($\theta\approx90°$),如在 $GeSe_2$ 中,强和弱键能量变为相同的了,这导致了态密度形状的定性改变。

现在我们定性讨论 SiO_x 层作为其组分函数的行为。已有的数值计算都建立紧束缚处理结合在或多或少改进了的原子团

Bethe 晶格近似的基础上。(Lannoo 和 Allen,1978;Martinez 和 Yndurain,1981)。分子模型再一次给出了经充分计算验证了的精确信息。为此,我们先考虑图 1-30 中所示 Lannoo 和 Allen(1978)的结果。在分子模型中,每个 Si-O-Si 键对应于一个如图 1-29b 所给出的态密度,而每个 Si-Si 键对应一键态,此键态对于图 1-30 所对应的参数来说,到处在一个比 SiO_2 非键态能量 Ep(0)稍高的能量上。若我们由 SiO_2 的极限值开始,每一个 Si-Si 键的行为,就像一孤立缺陷,产生一个能量位于 Si 键态能量处,恰好位于 SiO_2 价带上面的缺陷能级。当 Si-Si 键的浓度增加,缺陷态将展宽,形成在小浓度时无限定结构的带。这同图 1-30 中的 $SiO_{4/3}$相对应。只有当 Si 链浓度足够高时才显示出情况定性地改变。如同以前一样,若 Δ 代表两相邻 Si-Si 键态的相互作用,那么 Si-Si 键的 DOS 表明在离键能$\pm 2\Delta$ 的地方有两个发散。当 Si 浓度更高时,将有三至四个 Si-Si 键同 Si 原子相连。由于上述所讨论的原因,这种情况的特征是一位于$+2\Delta$ 处的平带和在较低能量处的一个宽带。这种情况在纯 Si 价带顶的带顶能量处显示了一个高度增加的峰。这确实是图 1-30 中发生的情况。注意强键带有完全相反的行为:其峰的高度和宽度都减少了。图中可清晰看出的最后一点是:θ 越小,强键态同弱的非键态间的分隔越小。

· p. 50 ·

1.6 无 序 合 金

有明确限定的晶格但其晶格位置有替位无序的这类化合物构成了一系列重要的电子结构问题。例如,赝二元半导体合金如 $Ga_xAl_{1-x}As$,$In_xGa_{1-x}As$ 等就属于这种情况。因为这些合金非常重要,这里我们就这些系统近来所做的工作作个说明。但在这以前,我们要介绍一些一般方法,如虚拟晶体近似(VCA),平均 t 矩阵近似(ATA),相干势近似(CPA)等。同样,这些同复杂系统对应的方法,仍将在紧束缚近似的框架中加以应用。

为了对无序系统执行这样计算,必须用到 Green 函数形式,为此,我们先介绍系统的预解算子 $G(\varepsilon)$,把它定义为

$$G(\varepsilon) = \lim_{\eta \to 0^+} (\varepsilon + i\eta - H)^{-1} \tag{1-139}$$

其中,H 是系统的 Hamilton 量,ε 为能量。

预解算子的一个主要性质是:态密度 $n(\varepsilon)$可用其表示为

$$n(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\mathrm{Tr}G(\varepsilon) \tag{1-140}$$

其中,Tr 代表迹,Im 代表虚部。当考虑一个大的无序系统时,取迹意味着求不同局部情况的平均值。我们用求系统平均的方法,即考虑系统可能的所有构形并用它们的概率来加权的方法可得到同样的结果。这意味着 $n(\varepsilon)$也可由预解算子的平均值$\langle G(\varepsilon)\rangle$得到

$$n(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi}\mathrm{Tr}\mathrm{Im}\langle G(\varepsilon)\rangle \tag{1-141}$$

其优点是量$\langle G(\varepsilon)\rangle$在统计上是均匀的,即若在一给定晶格上有一个无序的合金,$\langle G(\varepsilon)\rangle$具有晶格周期性,而原始的 $G(\varepsilon)$则无此周期性。注意,$\langle G(\varepsilon)\rangle \neq (\varepsilon + i\eta - \langle H\rangle)^{-1}$;定义一自能算子 $\Sigma(\varepsilon)$,使得

· p. 51 ·

$$\langle G(\varepsilon)\rangle = (\varepsilon + \mathrm{i}\eta - \langle H\rangle - \Sigma(\varepsilon))^{-1} \tag{1-142}$$

确定这个 Σ 就是以下各种不同近似的目的。

1.6.1 各种近似的定义

我们希望在这里介绍不同可能程度的近似，并用无序合金的紧束缚模型描述它们。模型由用来处理无序合金 A_xB_{1-x}的紧束缚 s 带和构成每单元晶胞有一个晶格点的点阵的原子位置所组成。于是这个紧束缚 Hamilton 量可写为

$$H = \sum_l \varepsilon_l |l\rangle\langle l| + V\sum_{ll'} |l\rangle\langle l'| \tag{1-143}$$

其中，V 是与无序无关的最近邻相互作用，而格点项 ε_l 可取两个值：A 原子为 ε_A；B 原子为 ε_B。

我们从最简单的近似开始：VCA（虚拟晶格近似）。正如其名称所指出的那样，它由假设 Hamilton 量平均值$\langle H\rangle=\overline{H}$ 可给出一正确的有关电子结构的说明组成。这意味着确切的$\langle G(\varepsilon)\rangle$被一近似表达式 $\overline{G}(\varepsilon)$取代。

$$\overline{G}(\varepsilon) = (\varepsilon + i\eta - \overline{H})^{-1} \tag{1-144}$$

由此定义，简单紧束缚模型的 $\overline{H}$ 的表达式由下式给出：

$$\overline{H} = [x\varepsilon_A + (1-x)\varepsilon_B]\sum_l |l\rangle\langle l| + V\sum_{ll'} |l\rangle\langle l'| \tag{1-145}$$

这可用 Bloch 定理解出。

现在我们要走得更远一点，对某一格点求$\langle G\rangle$的真平均数，而用一平均场近似处理晶体的其它部分时，首先要做的事是从虚拟晶体开始，决定 $\overline{G}$，接着考虑其在一给定格点上的局域涨落为扰动，并得到那个格点上的平均值$\langle G_{ll}\rangle$，其中，G_{ll}是 G 的对角元。下面用我们的特殊模型解释这一点。我们从方程(1-145)中定义的 $\overline{H}$ 开始并注意格点 l 可能的涨落。若格点 l 为 A 原子占据，那么在格点的扰动为

$$W_A = \varepsilon_A - [x\varepsilon_A + (1-x)\varepsilon_B] = (1-x)(\varepsilon_A - \varepsilon_B) \tag{1-146}$$

当为 B 原子占据时，为

$$W_B = \varepsilon_B - [x\varepsilon_A + (1-x)\varepsilon_B] = -x(\varepsilon_A - \varepsilon_B) \tag{1-147}$$

我们同时处理这两种情况，假设在格点 l 有扰动 W_l，其可能值为 W_A 或 W_B。由于 $\overline{G}$ 的平移周期性，对角矩阵元 G_{ll}可由 Dyson 方程($G=\overline{G}+\overline{G}WG$)得到。

$$G_{ll} = \overline{G}_{ll} + \overline{G}_{ll}W_lG_{ll} = \frac{\overline{G}_{ll}}{1 - W_l\overline{G}_{ll}} = \frac{\overline{G}_{00}}{1 - W_l\overline{G}_{00}} \tag{1-148}$$

由方程(1-148)得到的 G_{ll}作为$\langle G_{ll}\rangle$平均值是一个好的近似。它定义的平均矩阵近似可写为

$$\langle G_{ll}\rangle_{ATA} = \left\langle \frac{\overline{G}_{00}}{1 - W_l\overline{G}_{00}} \right\rangle \tag{1-149}$$

另一方面，$\langle G\rangle$通常由方程(1-142)同 $\Sigma(\varepsilon)$ 联系在一起。对于与以前近似同等程度的近似，可将$\langle G_{ll}\rangle_{ATA}$写成是应用于格点 l 的扰动 Σ_{ATA} 引起的。于是有

$$\langle G_{ll}\rangle_{ATA} = \frac{\overline{G}_{00}}{1 - \Sigma_{ATA}\overline{G}_{00}} \tag{1-150}$$

· p. 52 ·
比较这两种表达式,我们可将 Σ_{ATA} 表达成下列形式:

$$\Sigma_{ATA} = \frac{\left\langle \frac{W_l}{1 - W_l\overline{G}_{00}} \right\rangle}{\left\langle \frac{1}{1 - W_l\overline{G}_{00}} \right\rangle} \tag{1-151}$$

通常引入 t 平均矩阵值 t,其值等于方程(1-151)的分子,这样得到 Σ_{ATA} 的一般形式(详情参见 Ziman,1979)。

$$\Sigma_{ATA} = \frac{t}{1 + t\overline{G}_{00}} \tag{1-152}$$

这大大改进 VCA 近似,但更好的近似由 CPA(相干势近似)给出,下面我们讨论 CPA 近似。

CPA 的基本思路同 ATA 是一样的,即是一个单格点近似。但是它不用同平均 Hamilton 量 $\overline{H}$ 对应的平均中位数,而用无疑好得多的 $\overline{H} + \Sigma(\varepsilon)$,其中 Σ 是未知自能。由此,格点 l 的扰动现在由 $W_l - \Sigma(\varepsilon)$ 给出,W_l 如前所定义。于是平均 $\langle G_{ll} \rangle$ 为

$$\langle G_{ll} \rangle_{CPA} = \left\langle \frac{\overline{G}_{00}(\varepsilon - \Sigma(\varepsilon))}{1 - [W_l - \Sigma(\varepsilon)]\overline{G}_{00}(\varepsilon - \Sigma(\varepsilon))} \right\rangle \tag{1-153}$$

但必须注意到假设在每个格点上的自能是一样的,因此平均晶体分解因子简单地为 $\overline{G}_{00}$,其中 ε 由于相干势 $\Sigma(\varepsilon)$ 而变动,另一方面,由于 Σ 定义不变,$\langle G_{ll} \rangle_{CPA}$ 应该等于 $\overline{G}_{00}(\varepsilon - \Sigma(\varepsilon))$。将其应用到方程(1-153)中,立刻得到定义 $\Sigma_{CPA}(\varepsilon)$ 表达式的条件(Ziman,1979):

$$\left\langle \frac{[W_l - \Sigma(\varepsilon)]\overline{G}_{00}(\varepsilon - \Sigma(\varepsilon))}{1 - [W_l - \Sigma(\varepsilon)]\overline{G}_{00}(\varepsilon - \Sigma(\varepsilon))} \right\rangle \tag{1-154}$$

1.6.2 闪锌矿赝二元合金

这里,我们总结了关于这些无序合金,特别是 $In_{1-x}Ga_xAs$ 和 $ZnSe_xTe_{1-x}$ 的相当新的计算成果(Lempert 等,1987)。这项工作中运用了特别适用于这些系统的 CPA 的扩充,称为 MCPA(分子相干能近似)。

这种合金有工艺方面的意义,并且重要的是能精确处理无序效应。这种无序可方便地分成化学的和结构的两部分。前一种同两类原子不同的原子势有关,而后一种则与局域晶格畸变有关,尤其是同由键长不同引起的畸变有关。这种效应由 Mikkelsen 和 Boyce (1982,1983)在对 $In_{1-x}Ga_xAs$ 的 EXAFS(扩展 X 光精细结构)中观测到了。在观察中 In-As 和 Ga-As 键长比它们有限完美晶体值小 2%,尽管平均 X 光晶格常数有 7%的偏差。这在其它闪锌矿合金系统中也被发现(Mikkelsen,1984)。

这些材料的电子结构是用紧束缚近似描述的(扩展到第二最近邻的特别计算见 Lempert 等,1987)。在 $A'_{1-x}A''_xB$ 合金中的结构问题由于它导致了平均闪锌矿结构的局域畸变,而引起困难。通过假设原子位于平均晶体的格点上,但定标最近邻间的主要相互作用到同 A'B 或 A"B 键相对应的值可克服此难题。这样,Hamilton 量定义在一完全规则的晶格上,但即使这样,鉴于每个原子有几个轨道及对角和非对角无序的存在,它也不适于用简单的

CPA 近似。

• p. 53 •

进行 MCPA 计算的可能性同图 1-31 中所示的特殊单元晶胞的选择相关。同前述章节一样，由一 sp^3 杂化能量 ε_A，两个不同 sp^3 杂化轨道耦合能 V_{1A}及键内耦合能 V_2^{AB} 组成。如我们所见的一样，这些项决定了闪锌矿半导体的 Hamilton 量，并且无序效应很可能主要是由它们决定的。

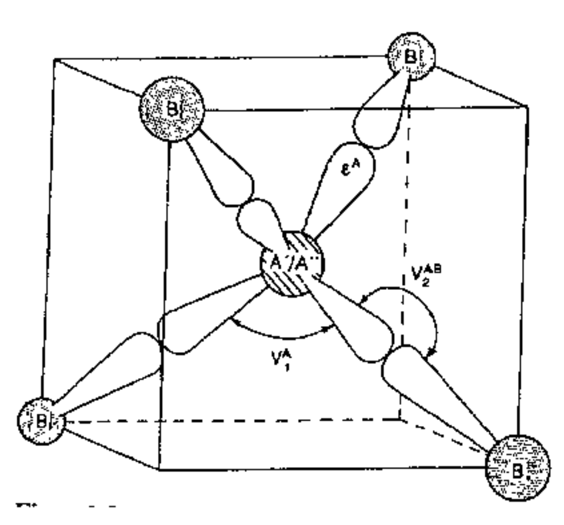


图 1-31　分子相干势近似中的单元晶胞，定义了 sp^3 杂化间的有关相互作用

如同本节开头解释的那样，无序合金的 Hamilton 量将由一有效 Hamilton 量取代

$$H_{\text{eff}}(\varepsilon) = \langle H \rangle + \Sigma(\varepsilon) \qquad (1\text{-}155)$$

MCPA 是建立在自能 $\Sigma(\varepsilon)$ 是晶胞对角的假设基础上的（晶胞定义见图 1-31），它在 sp^3 杂化轨道基中用一 8×8 矩阵表示。由此可得到同普通 CPA 理论相同的表述，除了需要在同一 sp^3 基中用 8×8 矩阵替换 W_l 和 $\overline{G}_{00}$，相同条件（方程(1-153)）也适用，但改为矩阵求逆和相乘，我们可以将这两个部分系统重写为

$$\{[(W_{A'} - \Sigma)\overline{G}_{00}]^{-1} - 1\}^{-1} + \{[(W_{A''} - \Sigma)\overline{G}_{00}]^{-1} - 1\}^{-1} = 0 \qquad (1\text{-}156)$$

这可以转变为

$$(W_{A'} - \Sigma)^{-1} + (W_{B'} - \Sigma)^{-1} = 2\overline{G}_{00} \qquad (1\text{-}157)$$

或由于 $W_{A'} + W_{A''} = 0$，故有

$$\Sigma(\varepsilon) = -[W_{A'} - \Sigma(\varepsilon)] \cdot \overline{G}_{00}(\varepsilon - \Sigma(\varepsilon)) \cdot [W_{A''} - \Sigma(\varepsilon)] \qquad (1\text{-}158)$$

这是确定复杂自能矩阵 $\Sigma(\varepsilon)$ 的基本一致性条件。反复迭代方程(1-158)，即可解得未知 $\Sigma(\varepsilon)$ 矩阵。

实际上，由单胞的四面体对称性可得到便利之处。晶胞的 8 条 sp^3 轨道可变换成 T_d 对称群的不可约表示的基态，即本例中的 A_1 和 T_2。在 A 格点，还原到 s 和 p 轨道，但在其邻格点，给出同 s 和 p 轨道在中心原子处组合相同的四个 sp^3 轨道组合。方程(1-158)的矩阵于是就分裂成四个独立的 2×2 块，这大大减小了困难。

给出扰动矩阵 $W_{A'}$和 $W_{A''}$的显式是有趣的。我们已经看到在图 1-31 中用三个分立矩阵元 ε_A，V_{1A}和 V_2^{AB} 作为化学无序性的模型，对于一个原子 A 导至的一个我们记为 h_A 的 8×8 矩阵。一般晶体（对化合物 $A'_{1-x}A''_xB$ 而言）则有

• p. 54 •

$$h_A = (1 - x)h_{A'} + xh_{A''} \qquad (1\text{-}159)$$

扰动矩阵 $W_{A'}$和 $W_{A''}$则为

$$W_{A'} = h_{A'} - h_A = x(h_{A'} - h_{A''}) \qquad (1\text{-}160)$$

和

$$W_{A''} = h_{A''} - h_A = -(1-x)(h_{A'} - h_{A''}) \qquad (1\text{-}161)$$

于是它们用差 $\varepsilon_{A'} - \varepsilon_{A''}$,$V_{1A'} - V_{1A'}$ 和 $V_{2A'B} - V_{2A''B}$ 来定义。

我们在这里不讨论参考文献(Lempert,1987)中所用到的参数化图像的细节部分,只是总结它们的一些结果。图 1-32 和图 1-33 给出了态密度,及其与在 VCA 只有化学无序的格点 CPA 以及 MCPA 结果的比较。显然,VCA 对某些谱线的特点并不令人满意,尤其是对 $ZnSe_{0.8}Te_{0.5}$。一个十分重要的物理量是禁带弯曲,即随禁带浓度产生非线性变化。这些结果都列在表 1-3 中。由此看到理论并不能对弯曲效应的实验值作出一个完整的解释

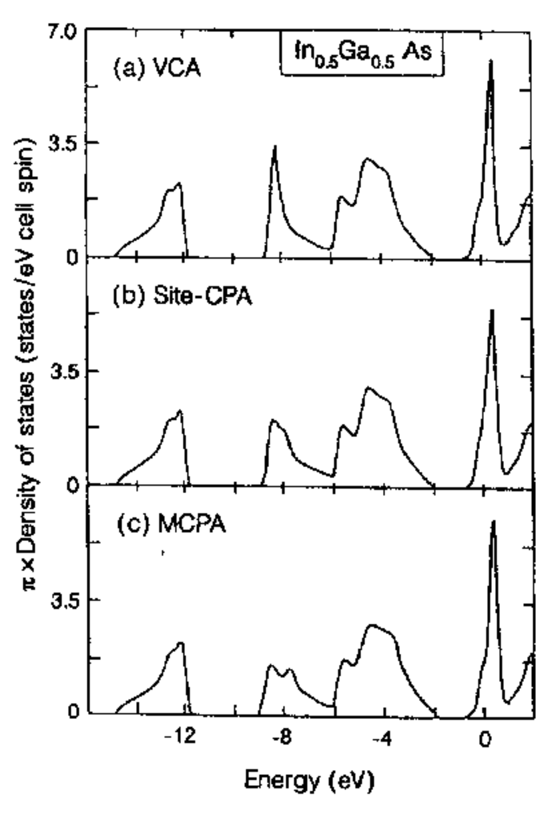


图 1-32 $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ 的 VCA,CPA 和 MCPA 态密度,讨论参见本文

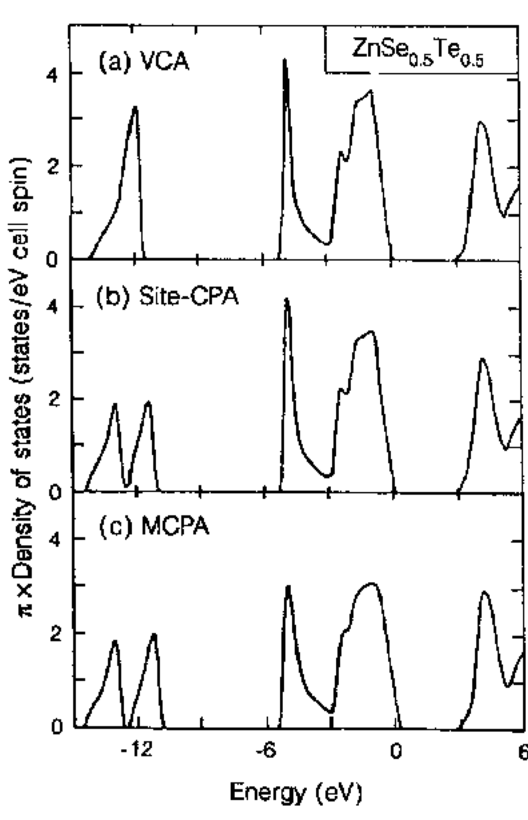
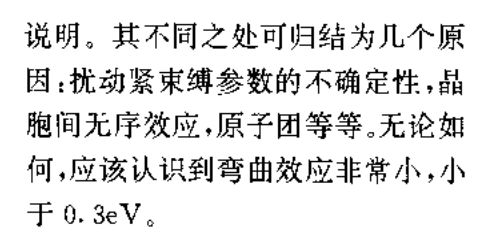


图 1-33 $ZnSe_{0.5}Te_{0.5}$ 的 VCA,CPA 和 MCPA 态密度,讨论参见本文


说明。其不同之处可归结为几个原因:扰动紧束缚参数的不确定性,晶胞间无序效应,原子团等等。无论如何,应该认识到弯曲效应非常小,小于 0.3eV。

• p.55 •

有关这些合金的其它计算作一简洁讨论,并将它们同 MCPA 进行比较是有意义的。首先是 Chen 和 Sher(1981)的键中心 CPA,其中包括了同每个键相关的无序性,即在

表 1-3 禁带弯曲的实验值与理论值的比较

	$In_{1-x}Ga_xAs\,E_{gap}$	$ZnSe_xTe_{1-x}E_{gap}$
Linear interpolation	$530-1030x$	$3040-330x$
Deviation from linearity($x=0.5$)		
VCA	−59	+10
Site CPA	−79	−5
MCPA	−66	−90
Supercell	−60	−49
Expt.	−123,−133	−270

相应的键-反键态基底下的 2×2 矩阵形式。这包括了由 V_{iA} 引起的结构无序，原则上，这个方法比 MCPA 差。第二个方法是超晶胞方法，用黄铜矿晶体模拟 $A'_{0.8}A''_{0.5}B$ 闪锌矿赝二元合金(Zunger 和 Jaffe，1983)。由此可进行自洽局部密度计算，然而，它同无序合金的联系不是无关紧要的，由于此原因，Lempert 等人(1987)在超晶胞方法中用相同的紧束缚 Hamilton 量完成了一个计算。我们得到图 1-34 和图 1-35 所示的超晶胞结果，它证明了超晶胞结果比键中心 CPA 更接近 MCPA。这表明态密度的主要特征基本上同局域键性质相关。

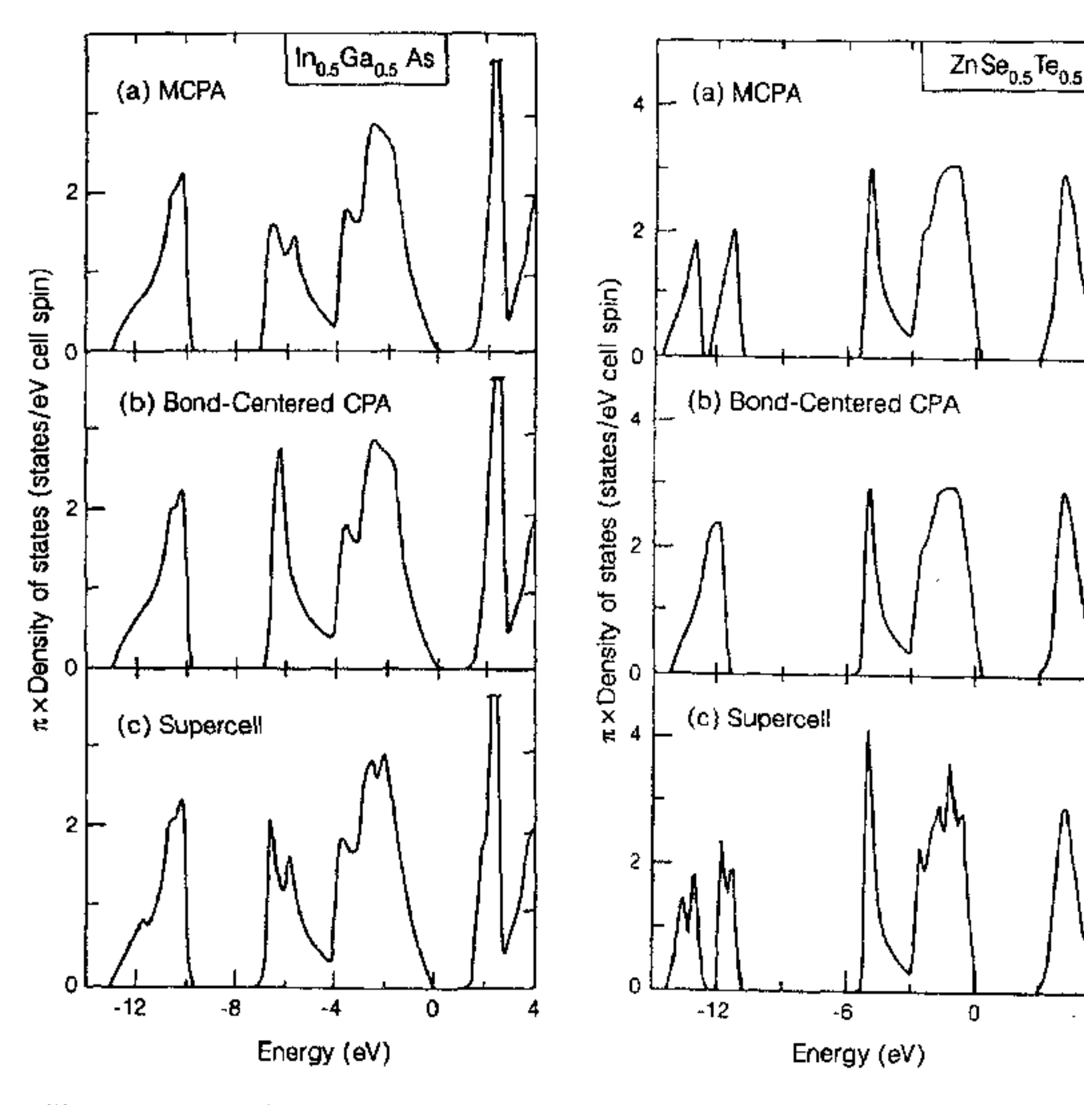


图 1-34 $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ 的 MCPA，键中心 CPA 和超晶胞方法的态密度

图 1-35 $ZnSe_{0.5}Te_{0.5}$ 的 MCPA，键中心 CPA 和超晶胞方法的态密度

最后，我们提及原则上应适用这种问题的递归技术(Haydock，1980)。它允许直接确定局域 Green 函数。这对获得态密度的形状是十分有效的，但对于确定需要更高精度的带边则效果较差。

1.7 低维系统

随着生长技术的进展,制作具有 2-,1-,甚至 0-维特征的半导体结构都是可能的。这种结构不仅对半导体器件有重要意义,而且它们自身也有许多令人感兴趣的物理性质。我们将简短地描述一些有关这类系统的基本特征。首先从它们的定性特征开始,接着分析包络函数近似的应用,尤其是在精确的边界条件问题。接着我们处理量子阱和超晶格情况,也讨论类氢杂质和激子。

1.7.1 定性特征

分子束外延和其它生长技术都可以一层一层地沉积在半导体上。用这种方法最简单系统也可得到量子阱,例如在体 GaAlAs 中夹一 GaAs 层(图 1-36)。GaAlAs 的禁带宽度比 GaAs 的大,导带和价带的不重合使得对电子和空穴都产生吸引势。假设对电子和空穴都可用有效质量近似处理,那么就得到一个除自由粒子在层平行方向上运动外的标准量子力学的一维问题。最近,在所有方向上都受限制的量子箱的生长也成为可能。

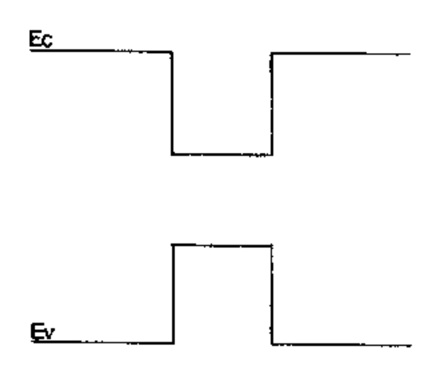


图 1-36 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 中 GaAs 层的导带方阱势和价带方阱势

让我们把注意力集中在电子上,例如,讨论这种系统态密度的一般特征。态密度定义为

$$n(\varepsilon) = \sum_{n,k}\delta(\varepsilon - \varepsilon_n - \varepsilon_k) \tag{1-162}$$

• p. 56 •

对于一个在 3-维方向上受限,但其它 d 维方向上自由的系统,ε_k 是 d 维空间中的色散关系(相应波矢 $\boldsymbol{k}$),ε_n 是受限制的能级。我们可将 $n(\varepsilon)$ 重新写成

$$n(\varepsilon) = \sum_n\int d\varepsilon'\delta(\varepsilon - \varepsilon_n - \varepsilon')\sum_k\delta(\varepsilon' - \varepsilon_k) \tag{1-163}$$

量 $\sum\delta(\varepsilon' - \varepsilon_k)$ 定义了 d 维的自由电子气的态密度 $\nu_d(\varepsilon')$(仅对 $\varepsilon'>0$ 有限制)。这样 $n(\varepsilon)$ 可表达为

$$n(\varepsilon) = \sum_n\nu_d(\varepsilon - \varepsilon_n) \tag{1-164}$$

对于 d 维自由电子气,众所周知 $v(\varepsilon)\propto\varepsilon^{d/2-1}$,因此我们得到相当普遍的形式

$$n(\varepsilon) \propto \sum_n(\varepsilon - \varepsilon_n)^{d/2-1} \tag{1-165}$$

这在图 1-37 中画出来,分别对应体系统、量子阱、量子线和量子点,每个都显示了完全不同的行为。

• p. 57 •

要得到例如二维和三维行为间的渐次转变是可能的,为此,可将层的宽度增大,这样 ε_n 就如 1.1 节讨论的那样逐渐形成一准连续区。我们也可用等距的量子阱制成一超晶格。当这些量子阱靠得足够近时,态 ε_n 展宽成一维带,图 1-37 中态密度台阶变光滑了,而

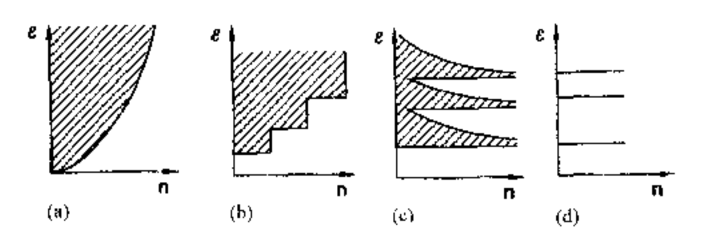


图 1-37　态密度的表示：(a)体材料，(b)量子阱，(c)量子线，(d)量子点

$n(\varepsilon)$就逐渐成为三维行为了。所有这些情况代表有关能带结构形成的一般设想的绝佳例子。

1.7.2　包络函数近似

这些结构的电子结构问题比体材料更复杂，尤其是将空间电荷效应也考虑进来时，势能不仅不连续，而且有大范围弯曲(例 n-p 异质结)。幸运的是，在势能缓变和载流子靠近能带极点的区域，利用 1.1.4 小节中讨论的有效质量近似来简化处理这个过程是可能的。对于一单能带的极值，波函数取方程(1-32)的形式，即它在极值处的 Bloch 函数同作为有效质量方程(1-30)的解的缓变包络函数的乘积。方程(1-30)可在势能无不连续的区间中解出，但该解必须从不连续的两边来匹配这个解。让我们用沿 z 方向有一导带不连续点的简单界面来说明这一点；在 $z=0$ 左边为 A 材料，右边为 B 材料。假设各向同性有效质量为 m_A^* 和 m_B^*，包络函数取下列形式：

$$F(\boldsymbol{r}) = f(z)e^{i\boldsymbol{k}_{/\!/}\cdot\boldsymbol{r}_{/\!/}} \tag{1-166}$$

其中，// 代表平行于界面平面的分量。匹配问题只同 $f_A(z)$ 和 $f_B(z)$有关，对于这样一真空势，匹配要求波函数及其导数连续。但是，这里 $f_A(z)$和 $f_B(z)$不是真的波函数而是有不同体性质的材料的包络函数。通常必须满足标准边界条件的是总波函数而不是它们的包络部分。然而，习惯使用下列边界条件：$f(z)$连续$\frac{1}{m^*}\frac{df}{dz}$连续。这样对具有相同有效质量的材料就简化为一般条件。它们还有导致通过界面的电流概率守恒的优点，而这是必须满足的一个约束。

• p. 58 •

选用 ID 紧束缚 s 带模型边界条件来解释上面提出的这些问题。在该模型中对角能量为 U_A 或 U_B，最近邻相互作用为取决于材料 A 或 B 的 β_A 或 β_B，A 与 B 间的耦合取作 β(见图 1-38)。将波函数写为 $\sum_n C_n\varphi_n$ 其中 φ_n 是 n 原子的"s"轨道，C_n 是未知系数。于是有下列方程组：

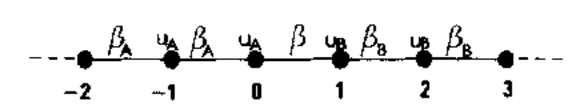


图 1-38　带有原子间和最近邻参数的线性紧束缚键的A-B 界面

$$\begin{aligned}
(E - U_A)C_n &= \beta_A(C_{n-1} + C_{n+1}) \quad n \leqslant -1 \\
(E - U_A)C_0 &= \beta_A C_{-1} + \beta C_1 \\
(E - U_B)C_1 &= \beta_B C_2 + \beta C_0 \\
(E - U_B)C_n &= \beta_B(C_{n-1} + C_{n+1}) \quad n \geqslant 2
\end{aligned} \tag{1-167}$$

对于无界材料 A 或 B 的体能态，Bloch 定理告诉我们系数 C_n 为 $C_0\exp(ikna)$形式，其中 a

是晶格参数，能带由$U_{A,B}+2\beta_{A,B}\cos(ka)$给出。这些带的极值在$k=0$或$k=\pi/a$处，且极值处的Bloch函数为$C_n=C_0(\pm 1)^n$。为将有效质量近似用于界面问题处理中，我们必须同时对材料A或B考虑处于某一极值附近的能量；这些极值对应于$U_A\pm 2\beta_A$和$U_B\pm 2\beta_B$，对于这两种材料其极值的性质不必相同。于是

$$\begin{aligned} C_{An} &= C_{A0}\varepsilon_A^n f_{An} \\ C_{Bn} &= C_{B1}\varepsilon_B^{n-1} f_{Bn} \end{aligned} \tag{1-168}$$

其中，$\varepsilon_A=\pm 1$，$\varepsilon_B=\pm 1$，符号取决于极值的性质。我们希望f_{An}和f_{Bn}同n没有什么依赖关系，这样就可以将它们表示成由连续包络函数$f_A(z)$或$f_B(z)$在$z=na$处的值。这些包络函数是体方程，即方程组(1-167)中第一和第四个方程的解，可写为

$$\begin{aligned} (E-U_A)f_A(na) &= \varepsilon_A\beta_A\{f_A[(n-1)a]+f_A[(n+1)a]\} \quad n\leqslant -1 \\ (E-U_B)f_B(na) &= \varepsilon_B\beta_B\{f_B[(n-1)a]+f_B[(n+1)a]\} \quad n\geqslant 2 \end{aligned} \tag{1-169}$$

第二、第三方程可简单地写成

$$\begin{aligned} (E-U_A)f_A(0) &= \varepsilon_A\beta_A f_A[-a]+\beta f_B[+a] \\ (E-U_B)f_B(a) &= \varepsilon_B\beta_B f_B[2a]+\beta f_A[0] \end{aligned} \tag{1-170}$$

我们可在最后这两个方程中引入方程组(1-169)的解析连续解$f(+a)$和$f_B(0)$，并直接得到

$$\begin{aligned} f_A(+a) &= \varepsilon_A\frac{\beta}{\beta_A}f_B(+a) \\ f_A(0) &= \varepsilon_B\frac{\beta_B}{\beta}f_B(0) \end{aligned} \tag{1-171}$$

由于函数$f_{A,B}(z)$是缓变的，量$1/2(f_{A,B}(a)\pm f_{A,B}(0))$给出：

(1) 对于"+"号，是函数$f_{A,B}$在界面上的值；

(2) 对于"－"号，为$a\cdot f'_{A,B}$的值，其中f'是导数。

把f和f'当作一列向量的分量，形式上可写成：

$$\begin{pmatrix} f_A \\ f_{A'} \end{pmatrix} = \mathbf{T}\begin{pmatrix} f_B \\ f_{B'} \end{pmatrix} \tag{1-172}$$

· p. 59 ·

其中，**T**是一2×2转移矩阵，由下式给出：

$$\mathbf{T}=\begin{bmatrix} \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_A\beta}{\beta_A}+\frac{\varepsilon_B\beta_B}{\beta}\right) & \frac{a}{2}\left(\frac{\varepsilon_A\beta}{\beta_A}-\frac{\varepsilon_B\beta_B}{\beta}\right) \\ \frac{1}{2a}\left(\frac{\varepsilon_A\beta}{\beta_A}-\frac{\varepsilon_B\beta_B}{\beta}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_A\beta}{\beta_A}+\frac{\varepsilon_B\beta_B}{\beta}\right) \end{bmatrix} \tag{1-173}$$

边界条件的这种表达式说明了在大多数计算中，一般不遵循简单边界条件。一般来说，必须用方程(1-172)中的转移矩阵形式替换它们，这些已被Ando等人(1989)及Ando和Akera(1989)推广到真实能带结构上。讨论方程(1-173)的转移矩阵导出一般边界条件的情况是有趣的。例如，包络函数的连续性($f_A=f_B$)要求$T_{11}=1$和$T_{12}=0$。这后一个条件暗示着$\beta^2=\frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_B}\beta_A\beta_B$。不同耦合参数的符号显然是一样的；这要求$\varepsilon_A/\varepsilon_B=1$，即所处理的极值两边的性质相同。如果这是真的，那么**T**矩阵变为

$$\mathbf{T} = \varepsilon_A \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{\beta_B}{\beta_A}} & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{\beta_B}{\beta_A}} \end{bmatrix} \tag{1-174}$$

ε_A 的符号可作为函数 $f_B(z)$的相位变化而被吸收，这时波函数的连续性仅当与两种材料有效质量相等对应的 $\beta_A/\beta_B=1$ 条件下才有保证。如果是这样，一阶导数的连续性自动满足。这是一般连续性方程自动应用的唯一场合。这在GaAlAs/GaAs 系统中似乎是对的，见文献 Ando 等(1989)及 Ando 和 Akera(1989)。

1.7.3 包络函数近似的应用

包络函数近似最简单的应用是用于两种材料中有同样特征的单各向同性能带极值的孤立量子阱中。当 $0<x<0.45$ 时两种材料的极小值都发生在 Γ 对称的 GaAs-Al_xGa_{1-x}As 系统的导带中。再进一步，两种材料中的有效质量具有相同的数量级。正如我们所见到的，阱和垒分别在 GaAs 和 GaAlAs 部分。在这种情况下，可运用普通边界条件解简单方阱势问题，电子质量用有效质量 m^* 代替。超晶格用 Krönig-Penney 型模型处理，并得出了量子阱能级转变成能带的类似展宽的结果。

相同条件下对应的价带问题就不那么简单了。正如我们在杂质情形所见，必须解一组耦合微分方程，这些方程在作某些近似后或多或少可被简化，如 Alterelli(1986)，Bastard(1988)中所讨论那样。

另一个有趣的问题涉及到量子阱中类氢杂质的行为。同样，其基本情况涉及到有效质量为 m^*的各向同性能带极值。在三维空间中，GaAs 束缚能为 $R^*=(m^*e^4)/(2\hbar^2\varepsilon^2)\approx 5.8\text{meV}$。同样的问题在两维空间中给出键能等于 $4R^*$。了解这个确切值作为量子阱的厚度的函数变化趋势是有意义的。这个问题的第一个计算是对由两个无限势垒限制的量子阱利用变分得到的(Bastard，1981)。变分波函数为

• p. 60 •

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \chi_1(z)\exp - \alpha\sqrt{\rho^2 + (z - z_i)^2} \tag{1-175}$$

其中，z 是与层垂直的方向，z_i 是杂质位置，ρ 为平面离开杂质的距离，$\chi_1(z)$是基本量子阱子带的能态。如所期待的那样，得到的基态束缚能当厚度减小时，从它的三维值开始增加。在小厚度限制时这种方法遇到了困难，因为此时在 z 方向上无法运用有效质量理论。在这种情况下，更合适的方法是应用严格的二维有效质量理论，其中变分函数取作最低子带底的 Bloch 函数与 $\exp(-\alpha\rho)$的乘积(Priester 等，1984)。这给出了确切的二维结构限制，并且只要束缚能小于子能带间的间距时它就有效。最后，由于受主杂质的情形非常复杂，我们不在这里讨论(有关文献可见 Altarelli，1986；Bastard，1988)。

观察低维系统中的激子态及与之对应的光学吸收是有意义的。让我们首先对激子包络函数设想一个量子阱和简单有效质量方程，方程(1-112)。由于在 z 方向上的限制，问题复杂了。在与层平行的 x 和 y 方向上质心仍有自由运动。基态显然与这样的运动无关，关于基态的两个变分波函数为(Bastard，1988)

$$F(z_e, z_h, \rho) = N_1\chi_{1,e}(z_e)\chi_{1,h}(z_h)\exp\left(-\frac{\rho}{\lambda}\right) \tag{1-176}$$

或

$$F(z_e, z_h, \rho) = N_2 \chi_{1,e}(z_e)\chi_{1,h}(z_h)\exp\left(-\frac{1}{\lambda}\sqrt{\rho^2 + (z_e - z_h)^2}\right) \qquad (1\text{-}177)$$

其中，$\rho=\sqrt{(x_e-x_h)^2+(y_e-y_h)^2}$，$N_1$ 和 N_2 是归一化常数，λ 是变分参数，$\chi_{1e}(z_e)$ 和 $\chi_{1h}(z_h)$ 是无电子-空穴相互作用的量子阱的最低能态。由这些试探波函数可得到束缚能随阱宽 L 的减小而增加，直到其值为体材料（如类氢杂质）4 倍的上限。有趣的是用与 1.3.2 小节中同样的方法计算其振子强度。将 χ_1 和 χ_2 取作 $\sin(kz)$ 形式，由方程(1-117)容易得到

$$|M_{2,\text{exc}}|^2 = |M_{vc}|^2 \frac{2s}{\pi\lambda^2} \qquad (1\text{-}178)$$

于是，对于同样的材料体积 $V=SL$，量子阱与体激子间的光吸收相关强度为

$$\left|\frac{M_{2,\text{exc}}}{M_{3,\text{exc}}}\right|^2 = \frac{2a^3}{L\lambda^2} \qquad (1\text{-}179)$$

由于强约束，λ 趋近于其二维极限值 $a/2$，因此该比率变为

$$\left|\frac{M_{2,\text{exc}}}{M_{3,\text{exc}}}\right|^2 = \frac{8a}{L} \qquad (1\text{-}180)$$

其中，L 的量级是与原子间隔相仿。对 GaAs 这个比率变为同 300 一般大，说明二维限制的激子有比体激子强得多的振子强度。这在实验观测中得到证实(Dingle 等，1974)。

• p. 61 •

最后，我们将该理论试着推广到量子箱。设想一球形箱，在边界 $r=R$ 处势能无穷大。我们只考虑强约束限制，其中动能项决定了电子-空穴引力（它们分别与 $1/R^2$ 和 $1/R$ 成正比）。后者于是可包含在一级微扰理论中。在最低价微扰理论中，最低激子态的包络函数可取为下列形式：

$$F(\boldsymbol{r}_e, \boldsymbol{r}_h) = N \frac{\sin(kr_e)}{r_e}\frac{\sin(kr_h)}{r_h} \qquad (1\text{-}181)$$

其中，$k=\pi/R$。现在我们可从方程(1-117)的一般表达式对这种零维情形的 $|M_{0,\text{exc}}|^2$ 值作个估计。得到

$$M_{0,\text{exc}} = |M_{vc}|^2 \qquad (1\text{-}182)$$

于是同相同体积（这里它的体积由 $V=\frac{3}{4}\pi R^3$ 给出）体材料的激子强度相比等于

$$\left|\frac{M_{0,\text{exc}}}{M_{3,\text{exc}}}\right|^2 = \frac{3}{4}\left(\frac{a}{R}\right)^3 \qquad (1\text{-}183)$$

该结果取自 Kayanuma(1988)。

同样，体激子的半径 $a \approx 100$Å，而在极强限制中 $R \approx 10$Å 或更少。这意味着其增强比在量子阱中还大。

1.8 参考文献

Allan, G., Lannoo, M. (1983), *J. Phys. (Paris)*, *44*, 1355.

Altarelli, M. (1986), in: *Heterojunctions and Semiconductor Superlattices:* Allan, G., Bastard, G., Boccara, N., Lannoo, M., Voos, M. (Eds.). Heidelberg: Springer Verlag, p. 12.

Ando, T., Wakahara, S., Akera, H. (1989), *Phys. Rev. B 40*, 11609.

Ando, T., Akera, H. (1989), *Phys. Rev. B 40*, 11619.

Bachelet, G. B., Hamann, D. R., Schlüter, M. (1982), *Phys. Rev. B 26*, 4199.

Baraff, G. A., Schlüter, M. (1984), *Phys. Rev. B 30*, 3460.

Bar-Yam, Y., Joannopoulos, J. D. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 2203.

Bassani, F., Iadonisi, G., Preziosi, B. (1974), *Rep. Prog. Phys. 37*, 1099.

Bastard, G. (1981), *Phys. Rev. B 24*, 4714.

Bastard, G. (1988), *Wave Mechanics applied to Semiconductor Heterostructures*. Paris: Les Editions de Physique.

Bergignat, E., Hollinger, G., Chermette, H., Pertosa, P., Lohez, D., Lannoo, M., Bensoussan, M. (1988), *Phys. Rev. B 37*, 4506.

Bourgoin, J., Lannoo, M. (1983), *Point Defects in Semiconductors II, Springer Series in Solid State Science*, Vol. 35, Berlin, Heidelberg, New York; Springer Verlag.

Brower, K. L. (1983), *Appl. Phys. Lett.*, *43*, 1111.

Caplan, P. J., Poindexter, E. H., Deal, B. E., Razouk, R. R. (1979), *J. Appl. Phys.*, *50*, 5847.

Cardona, M., Pollak, F. H. (1966), *Phys. Rev. 142*, 530.

Chadi, D. J. (1977), *Phys. Rev. B 16*, 3572.

Chaney, R. C., Lin, C., Lafon, E. E. (1971), *Phys. Rev. B 3*, 459.

Chelikowski, J. R., Schlüter, M. (1977), *Phys. Rev. B 15*, 4020.

Chelikowski, J. R., Wagener, T. J., Weaver, J. H., Jin, A. (1989), *Phys. Rev. B 40*, 9644.

Chen, A. B., Sher, A. (1981), *Phys. Rev. B 23*, 5360.

Chen, A. B., Sher, A. (1982), *J. Vac. Sci. Technol.*, *21*, 138.

Cohen, M. L. (1983), *Proc. Enrico Fermi Summer School*, Varenna.

Cohen, M. L., Bergstresser, T. K. (1966), *Phys. Rev. 141*, 789.

Cohen, M. L., Chelikowski, J. R. (1988), *Electric Structure and Optical Properties of Solids*. New York: Springer Verlag.

Cohen, J. D., Lang, D. V. (1982), *Phys. Rev. B 25*, 5285.

Cohen, M. L., Heine, V., Weaire, D. (1970), *Solid State Physics:* Ehrenreich, H., Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.), New York, London: Academic Press, Vol. 24.

Dingle, R., Wiegmann, W., Henry, C. H. (1974), *Phys. Rev. Lett.*, *33*, 827.

Di Stefano, T. H., Eastman, D. E. (1972), *Phys. Rev. Lett.*, *29*, 1088.

Dresselhaus, G., Kip, A. F., Kittel, C. (1955), *Phys. Rev. 98*, 368.

Euwema, R. N., Wilwhite, D. L., Suratt, G. T. (1973), *Phys. Rev. B 7*, 818.

Faulkner, R. A. (1968), *Phys. Rev.*, *175*, 991.

Faulkner, R. A. (1969), *Phys. Rev.*, *184*, 713.

Gillespie, R. J. (1972), *Molecular Geometry*. London: Van Nostrand Reinhold, Com. LTD, p. 6.

Gillespie, R. G., Nyholm, R. (1957), *Quart. Rev. Chem. Soc.*, *11*, 339.

Godby, R. W., Schlüter, M., Sham, L. J. (1986), *Phys. Rev. Lett.*, *56*, 2415, and (1987), *Phys. Rev. B 35*, 4170.

Greenaway, D. L., Harbeke, G. (1968), *Optical Properties and Band Structure of Semiconductors*. Oxford: Pergamon Press.

Hamann, D. R. (1979), *Phys. Rev. Lett.*, *42*, 662.

Hamann, D. R., Schlüter, M., Chiang, C. (1979), *Phys. Rev. Lett.*, *43*, 1494.

Harrison, W. A. (1973), *Phys. Rev. B 8*, 4487.

Harrison, W. A. (1976), *Surf. Sci.*, *55*, 1.

Harrison, W. A. (1980), *Electronic Structure and The Properties of Solids, The Physics of the Chemical Bond*. New York: Freeman.

Harrison, W. A. (1981), *Phys. Rev. B 24*, 5835.

Haydock, R. (1980), in: *Solid State Phys:* Ehrenreich, H., Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.), New York: Academic Press, Vol. 35, p. 215.

Hedin, L., Lundquist, S. (1969), *Solid State Physics*, *23*, 1.

Henderson, B. (1984), *Appl. Phys. Lett.*, *44*, 228.

Hohenberg, P., Kohn, W. (1964), *Phys. Rev.*, *136 B*, 864.

Hollinger, G., Jugnet, Y., Tran Minh Duc (1977), *Sol. State Comm.*, *22*, 277.

Hulin, M. (1966), *J. Phys. Chem. Sol.*, *27*, 441.

Hybertsen, M. S., Louie, S. G. (1985), *Phys. Rev. Lett.*, *55*, 1418.

Hybertsen, M. S., Louie, S. G. (1986), *Phys. Rev. B 34*, 5390.

Hybertsen, M. S., Louie, S. G. (1986), *Phys. Rev. B 34*, 5390.

Ibach, H., Rowe, J. E. (1974), *Phys. Rev. B 10*, 710.

Ibanez, A., Olivier-Fourcade, J., Jumas, J. C., Philippot, E., Maurin, M. (1986), *Z. Anorg. Allg. Chem. 6*, 540/541, 106.

Jackson, W. B. (1982), *Solid State Comm.*, *44*, 477.

Johnson, N. M., Biegelsen, D. K., Moyer, M. D., Chang, S. T., Poindexter, E. H., Caplan, P. J. (1983), *Appl. Phys. Lett.*, *43*, 563.

Johnson, N. M., Jackson, W. B., Moyer, M. D. (1985), *Phys. Rev. B 31*, 1194.

Kane, E. O. (1956), *J. Phys. Chem. Sol. 1*, 82.

Kane, E. O. (1957), *J. Phys. Chem. Sol. 1*, 249.

Kane, E. O. (1976), *Phys. Rev. B 13*, 3478.

Kayanuma, Y. (1988), *Phys. Rev. B 38*, 9797.

Kittel, C. (1963), *Quantum Theory of Solids.* New York: Wiley and Sons Inc.
Kittel, C., Mitchell, A. H. (1954), *Phys. Rev. 96*, 1488.
Knox, R. S. (1963), *Theory of Excitons. Sol. State Phys., Supplt. 5:* Seitz, F. and Turnbull, D. (Eds.) New York: Academic Press.
Kohn, W., Sham, L. J. (1965), *Phys. Rev. 140 A*, 1133.
Lannoo, M. (1973), *J. de Phys., 34*, 869.
Lannoo, M., Allan, G. (1978), *Sol. State Comm., 28*, 733.
Lannoo, M., Allan, G. (1982), *Phys. Rev. B 25*, 4089.
Lannoo, M., Decarpigny, J. N. (1973), *Phys. Rev. B 8*, 5704.
Lannoo, M., Schlüter, M., Sham, L. J. (1985), *Phys. Rev. B 32*, 3890.
Leman, G., Friedel, J. (1962), *J. Appl. Phys. Supplt. 33*, 281.
Lefebvre, I., Lannoo, M., Allan, G., Ibanez, A., Fourcade, J., Jumas, J. C., Beaurepaire, E. (1987), *Phys. Rev. Lett., 59*, 2471.
Lempert, R. J., Hass, K. C., Ehrenreich, H. (1987), *Phys. Rev. B 36*, 1111.
Louie, S. G. (1980), *Phys. Rev. B 22*, 1933.
Luttinger, J. M., Kohn, W. (1955), *Phys. Rev. 97*, 869.
Luttinger, J. M. (1956), *Phys. Rev. 102*, 1030.
Mauger, A., Lannoo, M. (1977), *Phys. Rev. B 15*, 2324.
Martinez, E., Yndurain, F. (1981), *Phys. Rev. B 24*, 5718.
Mikkelsen, J. C. Jr., Boyce, J. B. (1982), *Phys. Rev. Lett., 49*, 1412.
Mikkelsen, J. C. Jr., Boyce, J. B. (1983), *Phys. Rev. B 28*, 7130.
Mikkelsen, J. C. Jr. (1984), *Bull. Am. Phys. Soc., 29*, 202.
Motta, N. et al. (1985), *State Comm., 53*, 509.
O'Reilly, E. P., Robertson, J. (1983), *Phys. Rev. B 27*, 3780.
Pantelides, S. T. (1978), *Rev. Mod. Phys., 50*, 797.
Pantelides, S. T. (1986), *Phys. Rev. Lett., 59*, 688.
Pantelides, S. T., Harrison, W. A. (1976), *Phys. Rev. B 13*, 2667.
Petit, J., Lannoo, M., Allan, G. (1986), *Sol. State Comm., 60*, 861.
Perdew, J., Levy, M. (1983), *Phys. Rev. Lett., 51*, 1884.
Philippot, E. (1981), *J. Solid State Chem., 38*, 26.
Poindexter, E. H., Caplan, P. J. (1983), *Prog. Surf. Science, 14*, 201.
Priester, C., to be published.
Priester, C., Allan, G., Lannoo, M. (1983), *Phys. Rev. B 28*, 7194.
Priester, C., Allan, G., Lannoo, M. (1984), *Phys. Rev. B 29*, 3408.
Resca, L., Resta, R. (1979), *Sol. State Comm., 29*, 275.
Resca, L., Resta, R. (1980), *Phys. Rev. Lett., 44*, 1340.
Robertson, J. (1983), *Advances in Phys., 32*, p. 383.
Sawyer, J. F. Gillespie, R. J. (1987), *Progress Inorg. Chem., 34*, 65. New York: InterSciences Publi. J. Wiley and Sons.
Schiff, L. I. (1955), *Quantum Mechanics*, 2nd ed. New York: McGraw-Hill, p. 158.
Schlüter, M. (1983), *Proc. Enrico Fermi Summer School, Varenna.*
Schlüter, M., Joannopoulos, J. D., Cohen, M. L. (1974), *Phys. Rev. Lett., 89*, 33.
Sham, L. J., Schlüter, M. (1983), *Phys. Rev. Lett., 51*, 1888.
Sham, L. J., Schlüter, M. (1985), *Phys. Rev. B 32*, 3883.
Shevchik, N. J., Tejeda, J., Cardona, M., Langer, D. W. (1973), *Sol. State Comm., 12*, 1285.
Slater, J. C. (1960), *Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 1.* New York: McGraw-Hill.
Slater, J. C., Koster, G. J. (1954), *Phys. Rev. 94*, 1498.
Street, R. A., Zesch, J., Thomson, M. J. (1983), *Appl. Phys. Lett., 43*, 672.
Stutzmann, M., Biegelsen, D. K. (1989), *Phys. Rev. B 40*, 9834.
Talwar, D. N., Ting, C. S. (1982), *Phys. Rev. B 25*, 2660.
Vogl, P., Hjalmarson, H. P., Dow, J. D. (1983), *J. Phys. Chem. Sol., 44*, 365.
Weaire, D. (1981), in: *Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors*, Springer Series in Solid State Science, Yonezawa, F. (Ed.). New York: Springer Verlag, p. 155.
Weaire, D., Thorpe, M. F. (1971), *Phys. Rev. B 4*, 2508.
Ziman, J. M. (1979), *Models of Disorder*, Cambridge University Press.
Zunger, A., Jaffe, J. E. (1983), *Phys. Rev. Lett., 51*, 662.

2 光学性质和电输运

Rainer G Ulbrich
IV. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität, Göttingen,
Federal Republic of Germany
(王相生 译 甘骏人 校)

目录

符号与缩语表

$\boldsymbol{A}$	矢势
a_0	晶格常数
a_B^*	激子玻尔半径
c	相速度

d	原子间距(键长)
D	晶格力常数
$D(\hbar\omega)$	联合态密度
$D_{e\text{-}h}$	e-h 对联合态密度
$\boldsymbol{E}(t),E$	电场
$E(\boldsymbol{k})$	电子色散关系
δE	导带边漂移
ΔE	激发能
e	电子电荷
E_c,E_v	导带和价带边
E_D	施主束缚能
E_F	费米能级
E_G,E_{gap}	禁带宽度
E_G'	约化禁带宽度
$E_{F^{(e)}},E_{F^{(h)}}$	准费米能级
E_i,E_f	初态,终态能量
$E_n(\boldsymbol{k})$	指数为 n 的能带
E_r	共振电场
$E_v(\boldsymbol{k})$	价带能量
E_0	基态能量
$\boldsymbol{E}_0$	电场振幅
E_{ck},E_{vk}	导带和价带的本征态
E_{DP}	形变势常数
E_{ex}	激发态能量
e_{14}	闪锌矿对称性中的压电张量分量
E_{1s}	$=E_G\text{-}R_y{}^*$
$E_{kin^{(e)}}$	电子终态动能
$E_{kin^{(h)}}$	空穴终态动能
e-h	电子-空穴对
$f(\boldsymbol{k})$	标量分布函数
$f_e(\boldsymbol{k}),f_h(\boldsymbol{k})$	电子、空穴标量分布函数
f_0	热平衡时的标量分布函数
f_{field}	由电荷输运产生的标量分布函数
f_W	Wigner 相空间分布函数
G	量子电导
g_{Spin}	自旋简并性
$\hbar=h/2\pi$	Planck 常数
$\mathscr{H}_0$	哈密顿算符

$\mathscr{H}'$	小微扰(哈密顿算符)
$\boldsymbol{J}, j$	总角动量
$\boldsymbol{k}, k, \boldsymbol{k}'$	波矢(态)
k	玻尔兹曼常量
$\boldsymbol{K}, \boldsymbol{K}_{\text{pair}}$	$=\boldsymbol{k}_e-\boldsymbol{k}_h$ 对波矢
k_c, k_v	导带和价带态
$\boldsymbol{k}_e, \boldsymbol{k}_h$	电子、空穴波矢
$\boldsymbol{k}_F$	费米波矢
$\boldsymbol{k}_0$	基态波矢
$\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2$	两个碰撞粒子的初态波矢
$\boldsymbol{k}_1', \boldsymbol{k}_2'$	两个碰撞粒子的终态波矢
$k_{\max}$	$=\pi/a_0$
$\boldsymbol{L}, L$	轨道角动量
$\mathscr{L}(E,\lambda)$	计及屏蔽的函数
L_{free}	平均自由程
L_{typ}	典型限制维度
L_s	结构长度参数
m	磁量子数
M	原子质量
m_J	给定方向上的 $\boldsymbol{J}$ 分量
m_0	自由电子质量
m^*	有效质量
m_e^*, m_h^*	电子,空穴有效质量
n	能带指数(量子数)
n	自由载流子浓度
n_e, n_h	电子,空穴浓度
N	电子数
N	占据数
n_c	临界激子浓度
N_A, N_D	受主、施主杂质浓度
N_q	声子占据数
n_{pair}	e-h 对浓度
N_{PHOTON}	单声子模的占据数
$\boldsymbol{p}$	感应极化
$\boldsymbol{P}, P$	电子极化密度,宏观偶极矩
$\mathscr{P}$	带间动量矩阵元
$\hat{\boldsymbol{p}}$	动量算符
P_{eh}	电子-空穴对极化

$\mathbf{q}, q$	声子波矢
q_{pe}	压电电荷常数
$\mathbf{r}$	位置矢量
r_{ee}, r_{hh}, r_{eh}	平均粒子间距
$r_{e\text{-}h}$	e-h 对相对运动特征间距
Ry^*	激子 Rydberg 能
s, p, d	轨道量子数
$\mathbf{S}$	自旋矢量
S	能流密度
t, t'	时间
T	绝对温度
T_L	晶格温度
$u_k(\mathbf{r})$	波函数的元胞周期部分
U_{eb}	偏压
v	群速
V	体积,归一化体积
δV	体积变化量
$V(\mathbf{r})$	相互作用势
$V_c(\mathbf{r})$	晶体周期势 ν
v_g	群速
v_s	声速
v_{DR}	平均漂移速度
W	单位时间散射几率
W_{cv}	感应跃迁几率
$W_{i\to f}$	态 E_i 至 E_f 的散射几率
$x, \langle x\rangle$	振幅,期望值
$\hat{x}$	位移算子
x_{cv}	位移矩阵元
$Y_{j,m}$	总角动量 J 的本征函数
z	距离(两个隧穿接触之间)
Γ	增宽因子
Γ,L	布里渊区中的点
$\varepsilon(\omega)$	复介电函数
ε	介电常数
ε_0	真空介电常数
ε^*	频率为 $Ry^*/\hbar\omega$ 的 $\varepsilon(\omega)$ 值
κ	体模量倒数
λ	波长

λ_{DH}	Deybe-Huckel 屏蔽长度
λ_{TF}	Thomas-Fermi 屏蔽长度
μ	激子约化质量
μ	漂移迁移率(单位场下的平均漂移速度)
μ_I	离化杂质散射造成的迁移率
μ_e, μ_h	电子,空穴漂移迁移率
μ_{DP}	形变势散射造成的漂移迁移率
ν	与散射时间相关的能量指数因子
ρ	晶体密度
$\sigma(\omega)$	交流电导率
τ	散射时间
τ	平均自由时间(碰撞间)
τ_m	动量弛豫时间
τ_E	能量弛豫时间
τ_{life}	寿命
τ_{rad}	自发辐射寿命
$\phi(\boldsymbol{k})$	$\boldsymbol{k}$ 空间波函数
φ_{ext}	外界微扰势
φ_{ind}	感应微扰势
φ_{tot}	总微扰势
$\varphi(r_e - r_h)$	电子-空穴运动的包络函数
$\Phi_{1s}(r_{eh})$	激子基态的包络函数
$\chi(\omega)$	介电极化率(或"响应函数")
χ_1	χ 的同相"色散"部分
χ_2	χ 的异相"吸收"部分
$\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$	χ 的泰勒级数展开系数
$\psi_{n,k}(\boldsymbol{r})$	晶体电子波函数
$\psi(\boldsymbol{r})$, $\psi^*(\boldsymbol{r})$	$\boldsymbol{r}$ 空间波函数
ω	频率,激发频率
ω_g	与禁带能量相应的频率
ω_s	声学声子频率
ω_{LO}	光学声子频率
ω_0	简单的质量-弹簧系统自然频率
ω_{vib}	晶格振动频率
BTE	玻尔兹曼输运方程
B. Z.	布里渊区
CW	连续波

EMA	有效质量近似
LA	纵向声学模
MOS-FET	金属-氧化物-半导体场效应管
RPA	随机相近似
TA	横向声学声子模

· p. 70 ·

2.1 引　　言

早在 40 年前，人们就开始对半导体电荷输运和光学性质产生了兴趣。Shockley 及其同事通过实验研究了 Ge 中光注入少子的输运过程，后来又对硅做了相同的研究。通过这些实验人们第一次认识到半导体中的电输运有三个基本现象(Shockley，1950)。

(i) 载流子能量变化效应；

(ii) 晶格热效应；

(iii) 载流子数目的变化。

他们指出，电子能带结构对于电荷输运非常重要，对 Si 和 Ge 的研究后来又推广到Ⅲ—Ⅴ和Ⅱ—Ⅵ族化合物。在 50 年代后期和 60 年代初期，随着半导体器件的巨大潜力和广泛的实际应用前景逐渐为世人所认识，大大加速了这个领域科学水平的提高。

在过去 20 年里，半导体物理惊人地发展。在固体物理范围内，人们对半导体特殊性质的理解不断加深，同时半导体材料复杂的生长和工艺技术也在不同程度地发展。蒸发和刻蚀过程的不断精化最终导致了人工制造原子级的微结构成为可能，与此同时，制造高纯的、完美的体单晶材料的技术也得到了不断的改进。目前，Si 和 GaAs 仍是研究得最透彻的单晶固体。

在制造愈来愈复杂的微结构和特别设计的半导体材料的过程中，涌现了大量新的未预料到的现象。在几何上受限制的结构中，量子尺寸效应起关键作用：它们的价值可以用所谓的超晶格、量子线、量子点的独特性质来加以说明。低维载流子系统及其在电磁场下特殊的输运性质已成为人们关注的热点。在半导体中，局域化和电输运方面不断有新发现涌现：二维载流子系统中的量子 Hall 效应，以及这些系统中运动载流子的强相关作用导致的分数量子 Hall 效应和横向受限结构(量子线)中的量子电导性。

结构半导体的光学性质及其在光电子器件中的应用引起人们的广泛关注。从激光的发明开始，加上半导体物理又给予它发展的关键动力，使得光学这一似乎已经成熟的领域又焕发了青春。注入型激光器，近红外高效光探测器，光学非线性和双稳态，超高速光学开关和相干脉冲的生成仅是几个例子而已。

半导体的电输运和光学性质已经在许多评论性的文章和教材中详细讨论过。本文的目的在于对一些基本概念加以综合评述，并说明它们在特殊条件下的应用。另外还将讨论一些关键性的实验结果。本文的出发点是帮助那些对这个领域不太熟悉的读者了解当前的发展水平并协助他评价当前的一些主要文献报道。

· p. 71 ·

本文的基本内容包括能带结构、光跃迁、载流子散射、电输运。我们的重点将放在如何把每个专题应用于实际问题以及这方面的最新实验结果上。本文并未包括磁光和磁场下的输运，但有选择性地收录了一些半导体中在非线性输运和非线性光学方面的资料。如果读者希望了解更多的关于这些专题的信息，可以参考本章后面列出的专门著作或评论性文章。

2.2 电子能带结构和本征光学性质

晶态半导体在可见光光谱范围内的光学性质与其能带结构有密切关系。所有的光谱主要反映了晶体中电子在无扰动条件下的能谱$E(\boldsymbol{k})$和相应的波函数$\psi_{n,k}(\boldsymbol{r})$，但实际晶体中，光谱的精细结构多少会受杂质和结构缺陷的影响。当温度T大于0时，晶格热振动将导致谱线加宽和移动。

用光谱中得到的数据可作为输入参数来计算电子能带结构(无论有多复杂)。同样，几乎所有的有关半导体能带结构的物理参数也是从实验的吸收、发射、反射谱中推出的。关系最大的参数是：基本的和更高的带隙，动量矩阵元的大小，布里渊区中特殊点的波函数的对称性，能带的联合态密度等。

讨论晶体电学性质的基本出发点是周期性晶格势$V_c(\boldsymbol{r})$。我们假定晶体中每个电子都在所有的原子核和其它电子的电场中运动，并且每个电子感受到的有效电势是一样的。更精确的描述可以表达为，势函数$V_c(\boldsymbol{r})$具有Hartree-Fock类型即为自洽平均势(Anderson, 1963)。$V_c(\boldsymbol{r})$的应用导致了"单电子"近似概念的产生：它认为固体中的所有性质可以用单电子波函数的乘积来表示。尽管在典型的半导体中，价电子密度高达$3\times10^{23}cm^{-3}$，但是这个概念仍非常适用，而且已成为进一步探讨半导体性质的基础。

在下面的段落中，我们将初步地描述单电子能带结构$E(\boldsymbol{k})$和半导体光谱之间的关系，另外我们还将讨论光谱中的激子效应以及与高电子-空穴对密度有关的屏蔽效应，请参阅2.2.3节。

2.2.1 电子-空穴对激发

满的价带、空的导带，和二者之间的带隙$E_G\gg kT$定义为能量为E_0的N电子系统半导体的基态。因为原则上所有的N个电子都可能参与导电，所以在这个意义上说，没有真正使用价带和导带这两个概念。起作用的是占据态和空态在每个能带$E_n(\boldsymbol{k})$中的分布，式中n为带标。处于空带中的电子和处于满带中的空穴都是带电的"载流子"。它们是一种电激发，是半导体对外加电场的响应，也是产生电输运和光学性质的主体。

·p.72·

N电子系统中一个能量为E_{ex}的激发态可通过下述方法产生：将一个电子从价带中取出，放入空的导带(见图2-1)。这个过程导致一个电子空穴对(e-h)的产生。该过程中总的能量变化ΔE为三项之和：

(i) 关于$V_c(\boldsymbol{r})$的电子势能，它被称作"带隙"E_G，并与带标n(类似于原子轨道量子数)的变化有关；

(ii) 初态电子或终态空穴的动能$E_{kin}^{(h)}$；

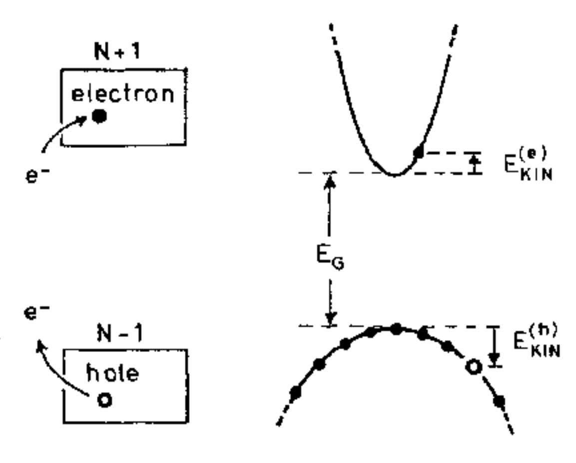


图2-1 N电子系统的激发态(左)。能量-波矢图(右)显示价带空穴和导带电子具有动能$E_{kin}^{(h)}$和$E_{kin}^{(e)}$，另外还表示出了势能E_G(见正文)

(iii) 终态电子的动能 $E_{\text{kin}}^{(e)}$。

在单电子近似下，由于 e-h 对的激发导致的价带电子重新分布将被忽略。

这样，我们得到

$$\Delta E = E_{\text{ex}} - E_0 = E_{\text{kin}}^{(e)} + E_{\text{kin}}^{(h)} + E_G - E_0 \tag{2-1}$$

如果能带足够宽，载流子能量足够小，用有效质量近似（EMA）（Cohen 和 Ckelikowsk；1988），则动能项可简单表示为

$$E_{\text{kin}}^{j} = \frac{\hbar^2 k_j^2}{2m_j^*} \qquad j = e, h \tag{2-2}$$

从带边 E_c 和 E_v 开始计算。系数 m_e^* 和 m_h^* 表示电子和空穴的有效质量。

给定波矢为 $\boldsymbol{k}_e$，$\boldsymbol{k}_h$的电子和空穴，用不同带标 n 来分辨不同粒子。它们可以用费米子的产生和湮灭算符来描述，这两个算符作用在被填满的价带和空的导带构成的"费米海"上（Haken，1973）。

如果我们不仅想要计算载流子的数目而且希望进一步探讨其性质，那么我们必须研究实际势场 $V_c(\boldsymbol{r})$下的波函数。这样讨论将会变得更加具体化（Harrison，1989）。目前我们考虑的典型半导体都是具有四面体坐标的单晶固体，这一类材料有Ⅳ族化合物 Ge，Ⅲ-Ⅴ族化合物 GaAs 和Ⅱ-Ⅵ族化合物 ZnSe。这三种典型半导体在元素周期表上都有与之在化学上相对应的同类物质。单原子的 C，Si，Ge 族，含 In 的双原子半导体：InP，InAs，InSb…，以及含 Cd 的 CdS，CdSe…。

• p. 73 •

这些材料无论其晶态结构为金刚石结构，闪锌矿结构或是纤锌矿结构，都有许多基本的共同特点：位于 E_c 或 E_c 附近未键合的导带态具有原子的 $L=0$ 或"类 s"轨道（对于金刚石结构有偶宇称）的对称性，并且有两重简并（由于电子自旋）。它们的有效质量参数 m_e^* 往往很小。而位于 E_v 的价带边具有"类 p"轨道的本征函数（对于金刚石结构为奇宇称），它的六重简并由于自旋轨道的相互作用而发生分裂。其中，$j=3/2$ 的能级往往高于 $j=1/2$ 的能级（Kane，1966）。在双原子闪锌矿和纤锌矿方铁矿晶格结构中，势能 $V_c(\boldsymbol{r})$和价带电子密度在阴离子和阳离子位置上相差很大。这种不对称性导致了 $E_n(\boldsymbol{k})$在 $k=0$ 处出现特征线性项（Kane，1957；Carolona 等，1986）。

除了在布里渊区中心 $\boldsymbol{k}=0$ 处外，价带极点由于 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 相互作用分裂为重空穴带和轻空穴带。这是因为形成四面体坐标键的 sp^3 轨道杂化波函数具有空间各向异性的缘故（Parmenter，1955；Harrison，1980）。基于同样原因，$\boldsymbol{k}=0$ 处及其附近的有效质量一般也有各向异性。当 $\boldsymbol{k}$ 增大时，有效质量参数也随之增大。在方铁矿结构中（有两种不同的键长），价带在 $\boldsymbol{k}=0$ 处无简并。晶胞周期波函数的基本形状以及它们之间的交叠定性地示于图 2-2 中。为了清楚起见，选用了二维方形格子（表示单原子晶体中的四重简并坐标）。

周期晶体势场 $V_c(\boldsymbol{r})$中的电子和空穴的本征波函数用 Bloch 波函数表示。它们充满于整个晶体中，在每个晶胞里有相同的几率密度：

$$\psi_{n,k}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \mu_k(\boldsymbol{r}) \tag{2-3}$$

对波函数的晶胞周期部分 $u_k(\boldsymbol{r})$的对称性进行分类所用的基函数可以是笛卡尔坐标系中原子轨道"s"，"p"，"d"等，也可以是 $J=2/3$ 或 1/2 的总角动量 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$ 的本征函数

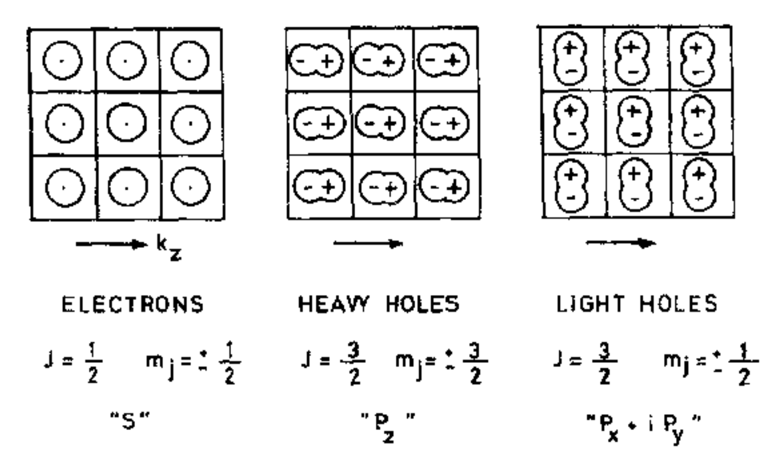


图 2-2 $k // z$ 的立方晶格中的晶胞周期波函数 $u_k(r)$，图中只给出了空间部分。
自旋部分|↑)选为与 z 方向一致(图示)

$Y_{l,m}$。如果给定波矢方向(即量子化轴)，相邻元胞间的波函数的交叠积分取决于 J 在该方向下的分量 m_j。这就是轻重空穴差异的物理起因，从图 2-2 可得出这一点。Tinkham (1964)，Bassani 和 Pastori Parravicini(1975)透彻地讨论了晶体的对称性以及能带简并。
• p. 74 •

2.2.2 介电极化和响应函数

对固体的光学研究涉及到介电极化率。在足够高的频率下，任何固体的响应都由电子跃迁决定。当静态或低频电场施加在双原子(即极性)半导体上时，将产生一附加效应：闪锌矿(或方铁矿)结构中的两个子晶格将发生相对移动，并产生感应极化。在下面的讨论中我们将仅限于激发频率 ω 高于晶格振动频率 ω_{vib} 的条件。对于任何半导体的晶格力常数 D 和原子质量 M，简单的质量-弹簧系统的自然频率 ω_0 都在其频谱的红外区域内(Aschcroft 和 Mermiin，1967)。D 与体弹性模量 $\varkappa$ 的倒数和原子间距(键长)d 有下面的关系：

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{D}{M}} = \sqrt{\frac{d}{\varkappa \cdot M}} \tag{2-4}$$

从最重的 Ⅱ—Ⅴ 族化合物 CdTe 和最轻的Ⅳ族晶体金刚石(C)，我们发现 ω_{vib} 范围在 0.32×10^{14} 至 2.4×10^{14}rad/s 之内。在可见光谱部分($\omega=3\times10^{15}$rad/s，2eV)满足 $\omega\gg\omega_{vib}$。我们完全可以忽略晶格极化的贡献，因为原子核跟不上驱动电场的变化。现在我们讨论半导体的介电性质随入射光子能量 $\hbar\omega$ 或光波频率的变化。低频极限或"静态"条件意味着光子能量小于电子特征激发能而其频率仍远高于 ω_{vib}。

让我们考虑驱动力为空间均匀分布的电场 $\boldsymbol{E}_0\cdot\exp(-i\omega t)$，该电场与晶体中的所有 N 个电子互相作用。在方向键和(小得多的程度上)原子内壳层中的电子电荷的感应极化 $\boldsymbol{p}$ 会在固体中形成非均匀电场，并因此导致原子位置处的有效电场减小。这种局域电场修正的重要性取决于键的离子性和成键电荷的局域化程度。读者如想进一步了解该方面的内容请参阅本卷中的 Lannoo 的文章(Resta，1983)。为了简单起见，我们忽略局域电场效应。请记住均匀电场假设意味着电子电荷分布发生了固定移位(见图 2-3)。

晶体中电子极化密度 $\boldsymbol{P}$ 为单位体积内的感应极化之和：

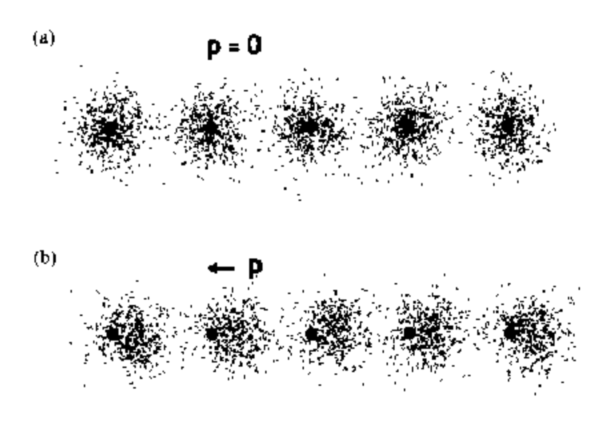


图 2-3 周期性晶体中的电荷密度分布。(a) 外加电场 $E=0$ 时；(b) 偶极矩 $P=\chi\cdot E$ 感应下

• p. 75 •

$$P = \frac{1}{V}\cdot\sum_j p_j \qquad (2\text{-}5)$$

核附近的晶体场由于晶体势 V_c 的作用，可达 10^8V/cm。假设 E_0 远小于该值，且与 P 或 E 成正比。这个基本假设确定了固体的"线性光学"范围。对于普通的非相干光源，能流密度

$$S = \frac{1}{2}\cdot\frac{c}{4\pi}\cdot|E_0|^2 \qquad (2\text{-}6)$$

未超出几个 kW/cm^2 的量级，上述条件完全满足：

$$E_0 = 19\text{V/cm} \qquad (\text{当 } S = 1\text{W/cm}^2 \text{ 时}) \qquad (2\text{-}7)$$

只有激光光源才能进入非线性区域。聚焦和短脉冲激光已成为研究固体非线性光学响应的常规设备(见下面 2.4 节)。

P 与 E 之间的比例常数为介电极化率 χ，或"响应函数"，定义为

$$P = \chi(\omega)\cdot E \qquad (2\text{-}8)$$

上式适用于频域，且电场按正弦变化：

$$E = E_0\cdot e^{-i\omega t} \qquad (2\text{-}9)$$

这里，必须清楚只有 E 的实数部分表示实际电场，把式(2-9)对所有频率求和可得电场随时间的变化 $E(t)$，一般来说 $\chi_{(\omega)}$是 ω 的复函数

$$\chi(\omega) = \chi_1(\omega) + i\chi_2(\omega) \qquad (2\text{-}10)$$

χ_1 为同相"色散"项，χ_2 为异相的"吸收"项。

我们可以从电子能带结构推导出介电响应，其方法如下：把外加驱动电场处理为哈密顿算子 $\mathscr{H}_0$ 的微扰 $\mathscr{H}'$，$\mathscr{H}_0$ 包含 V_c 并代替未受扰动的晶体。对于方程 2-9 的平面波其矢量势按下式选取：

$$E = -\frac{1}{c}\cdot\frac{\partial A}{\partial t} = \frac{i\omega}{c}A \qquad (2\text{-}11)$$

我们在 $\mathscr{H}_0$ 所含的动量算符 p 中加上场动量 $e\cdot A/c$。单电子和光场之间的偶合项，是含 A 中的最低阶项，

$$\mathscr{H}' = \frac{e}{m_0c}\hat{p}\cdot A = -\frac{e\hbar}{m_0\omega}E\cdot\nabla_k \qquad (2\text{-}12)$$

这里 m_0 是自由电子质量，第二项与 A^2 成正比且往往可以忽略(Bassani，和 Pastori Paravicini，1975)。把式(2-12)与时间相关微扰理论相结合，利用费米的"黄金定则"可得出晶体中的感应电流密度，与异相分量 χ_2 相联系得：

$$\chi_2(\omega) = \frac{\pi}{V}\left(\frac{e\hbar}{m_0\omega}\right)^2\sum_{c,v}\left|\langle k,c|\frac{\partial}{\partial x}|k,v\rangle\right|^2\cdot\delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega) \qquad (2\text{-}13)$$

V 是体积，它的出现是由 ψ 的归一化条件决定的，求和包括所有的波矢对$(c,k;v,k)$，它才能满足初态为满和终态为空(正号)，或相反(负号)的条件。设驱动场沿 x 轴，P 与 E 平行。方程(2-8)—(2-13)为探讨半导体线性光学响应最简单且定性的半经典方法：

(i) 式(2-12)中的单电子动量 $\boldsymbol{p}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 之间的线性耦合解释了光的吸收。

(ii) 式(2-13)中的求和包括从被占据的价带至未占据的导带的跃迁(向上跃迁)及其相应的反演过程(向下跃迁)。选用合适的符号,式(2-13)可以描述感应吸收和发射的基本光学过程。

· p. 76 ·

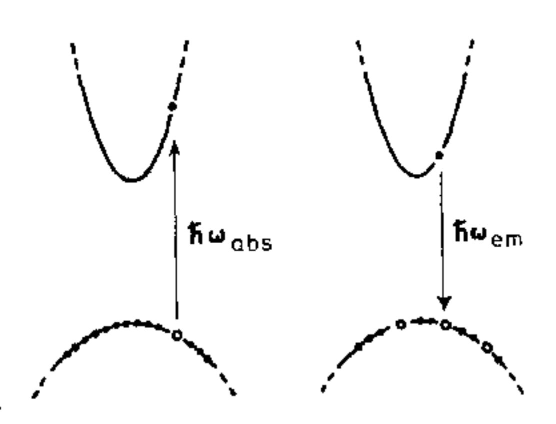


图 2-4 左图:$\chi_2>0$ 晶体基态的光吸收;右图:$\chi_2<0$ 激发态的光发射。方程(2-13)中的双电子极化率包括了这两个过程

如果将上述理论完全用量子力学来描述,那么在概念上将十分简单:矢势 $\boldsymbol{A}$ 是量子化的,并且只有当两个耦合态 $(\boldsymbol{c},\boldsymbol{k};\boldsymbol{v},\boldsymbol{k})$ 之间的能量差为 $\hbar\omega$ 时光子吸收(发射)基本过程才能发生。因为在可见光光谱范围内光子动量 $\hbar cq\sim10^5\text{cm}^{-1}$,远小于晶体中电子的准动量 $\hbar\boldsymbol{k}$ 的值 $k_{\max}=\pi/a_0\sim6\times10^7\text{cm}^{-1}$,所以我们将其称为 $\boldsymbol{k}$ 空间中的"垂直"跃迁。

式(2-13)中的矩阵元可以用适用于局域电子轨道的关系(Harrison,1980)来表达:

$$\left|\langle c,\boldsymbol{k}|\left|\frac{\partial}{\partial x}\right||v,\boldsymbol{k}\rangle\right|=\frac{m_0[E_c(\boldsymbol{k})-E_v(\boldsymbol{k})]}{\hbar^2}\langle c,\boldsymbol{k}|\hat{x}|v,\boldsymbol{k}\rangle \tag{2-14}$$

式(2-14)将偶极矩算符 $\boldsymbol{e}\cdot\hat{x}$ 与 $\chi(\omega)$ 相联系,使得我们可以从图(2-3)上具体而直观地加以理解:光吸收过程可以看作"类 s"波函数的幅值与由偶极矩算符 $\hat{x}$ 表达的初始"类 p"价带波函数与时间成比例的混合。两个本征态的叠加造成键电荷偏离 $x=0$ 的平衡位置,做振幅为 x 的简谐振动。由式(2-5),(2-14)得晶体中与光耦合 e-h 对相关的 x 的期望值为

$$\langle x\rangle=\frac{\pi\cdot e\cdot\hbar}{m_0^2\omega^3}\left|\langle c\left|\frac{\partial}{\partial x}\right|v\rangle\right|^2\cdot E_0\cdot\cos(\omega t) \tag{2-15}$$

引入带间动量矩阵元 $\mathscr{P}$ 会带来方便(Lawaetz,1971),

$$\mathscr{P}=\frac{2\hbar^2}{m_0}\left|\langle c\left|\frac{\partial}{\partial x}\right|v\rangle\right|^2 \tag{2-16}$$

由式(2-15),$\mathscr{P}=30\text{eV}$,$E_G=1.5\text{eV}$ 的典型半导体,其感应偶极矩对于每 V/cm 和基本电荷约为 1×10^{-8} Å。

方程(2-13)揭示了所有的光跃迁都和动量矩阵元直接相关,并且这些量又决定了 $\boldsymbol{k}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}$ 微扰理论中禁带和能带极点处的曲率。从这种联系出发又可得到一系列有用的关系(称为求和规则),帮助我们从光谱中确定质量参数和 g 因子,或者反过来(Kane,1996;Lawaetz,1971;Hermann and Weisbuch,1977;Harrison,1980)。

· p. 77 ·

至此,我们仅仅讨论了共振光激发,即 $\hbar\omega>E_G$ 时的介电极化,它从一些非常基本的假设出发,假定系统为线性并满足因果关系,即 $\chi_1(\omega)$ 和 $\chi_2(\omega)$ 密切相关,如下式(Stern,1963;Cardona,1969):

$$\chi_1(\omega)=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty\frac{\omega'\chi_2(\omega')}{\omega'^2-\omega^2}\text{d}\omega' \tag{2-17}$$

它给出了 $\chi_1(\omega)$的显式表达式：

$$\chi_1(\omega) = \frac{2\hbar}{V}\left(\frac{e}{m_0}\right)^2 \sum_{k,k'} \frac{1}{\omega_{kk'}} \frac{\left|\langle c,k\left|\frac{\partial}{\partial x}\right|v,k\rangle\right|}{\omega_{kk'}^2 - \omega^2} \tag{2-18}$$

$\chi(\omega)$的实数部分确定了用共振分母作为权重的所有电子的响应。介电磁化率的形式与一个带有大量电荷的弹簧类似，该弹簧具有独自的特征频率 $\omega' = (E_{ck} - E_{vk})/\hbar$，并且由频率为 ω 的外力场驱动。这种与受迫谐振的类比很早就被认识到了。实际上在量子力学建立之前，在 Drude 和 Lorentz 的工作中就可看到。他们把当时的经验结果用电动力学的振子理论加以解释(Jackson，1975)，而现在我们用量子力学描述成式(2-13)和(2-18)。

对于给定的频率 ω，必须考虑式(2-18)中所有的共振项，即所有总动量为零的 e-h 对。初态和末态的占据情况已在对满的价带和空的导带态的求和中考虑(若过程相反则符号亦相反)。为了同 Maxwell 方程一致，复介电函数定义为

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega) \tag{2-19}$$

它确定了半导体的介电响应，是线性系统对简谐时间相关微扰的响应的量子力学描述(kubo，1957)。

一个重要的延伸是把式(2-13)　(2-18)推广到部分充满(或部分空)的态 k_c, k_v 的几率的情况。对 k 求和中的每一项都乘上一个标量分布函数 f_c, f_b，满足 $0<f<1$。假设晶体已被激发，处于热平衡态($f=f_0$)或任何一个非平衡态 f。通过这个加权步骤可得系统的平均光学响应；这里并未考虑电子和空穴之间的相位关系(见 2.3)。

$f_e(\boldsymbol{k})$和 $f_b(\boldsymbol{k})$中任何波矢或能量相关结构都会明显改变给定频率 ω 下的响应，并在光谱上显示色散(或吸收)的特性。透射和发射谱主要由 χ 的虚数部分决定，而反射谱主要由 χ 的实数部分决定(Wooten，1972)。

2.2.3　相关电子-空穴对：激子

研究介电响应 $\chi(\omega)$时，在严格的静态晶体势 $V_c(\boldsymbol{r})$中运动的孤立电子模型非常有效。它定性地给出了一般半导体光谱的重要特征——禁带、临界点、态密度峰。但假若我们仔细地研究一下经验光谱数据并把它和单电子能带结构的计算结果代入式(2-13)和(2-18)进行比较，你就会发现这样一个问题：在 $E(\boldsymbol{k})$的所有临界点及其附近，特别是靠近带边的对实际应用最为重要的地方(参见下面)，孤立电子模型示意图是相当不精确的。当电子密度达到 $n \sim 3\times10^{23}\mathrm{cm}^{-3}$时，稠密的电子气有相关性，也就是说，受激的电子和空穴之间的相互作用会非常强烈，使周围电子产生极化。换句话说，带间跃迁的更真实的图像必须包含电子和空穴之间的屏蔽库仑势。

• p. 78 •

原则上，我们设想半导体中的电子-空穴对(或“激子”)有三种相关运动方式：

(i) 受激电子(式(2-12))并未离开初始的原子位置，仍然受其束缚。我们称这个激子被俘获了(Toyozawa，1980)。

(ii) 电子和空穴之间激发后都能运动，但它们互相束缚。这个对可以在晶体中运动，但相关运动时，它们始终保持一定的特征距离 $r_{e\text{-}h}$。两种限制情况 $r_{e\text{-}h} \sim a_0$ 和 $r_{e\text{-}h} \gg a_0$(a_0 为晶格常数)分别被称为 Frenkel 激子和 Wannie-Mott 激子(Warriner，1937；Mott，1961；

Elliott,1957)。

(iii) 电子和空穴不受束缚并且互相远离(Dow,1976;Stahl and Balslw,1986)。

激子运动方式由几个因素控制:电子和空穴的动能;e-h 对的密度及其对 e-h 库仑相互作用的影响;以及电子-声子耦合强度。一般Ⅳ族,Ⅲ—Ⅴ族,Ⅱ—Ⅵ族半导体禁带宽度为1—3eV,电子-声子耦合强度属中等。因此它们一般为扩展激子,即情况(ii)。现在我们来简单讨论一下它的基本特征(Dimmock,1967;Elliott,1963;Cho,1979;Rashba and Sturge,1982)。一个相互作用 e-h 对的特征长度约为激子玻尔半径 a_B^*,能量约为激子 Rydberg 能量 Ry*(见第一章):

$$a_B^* = \frac{\hbar^2 \varepsilon_0 \cdot \varepsilon^*}{\mu \cdot e^2} \tag{2-20}$$

$$Ry^* = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2(\varepsilon_0 \cdot \varepsilon^*)^2} = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 \cdot \varepsilon^* a_B^*} \tag{2-21}$$

它们是描述 e-h 对在相对坐标系 $r_{e\text{-}h}=|\boldsymbol{r}_e-\boldsymbol{r}_h|$ 中运动的基本参数,同时这些参数还考虑到了 e-h 对的运动受到介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 调制下的长程库仑相互作用的影响。ε^* 是在频率为 $Ry^*/\hbar$ 时的 $\varepsilon(\omega)$ 的值;μ 代表两粒子问题"激子"即相关 e-h 对简写的简约有效质量。Ry^* 的典型值为1—100meV,$a_B^*=10$—100Å,换句话说,

$$Ry^* \ll E_G, a_B^* \gg a_0 \tag{2-22}$$

束缚 e-h 对态的存在和相关 e-h 对态附近的连续性显著改变了介电响应函数 $\chi(\omega)$ 的形式。在2.2.2节中,我们认为平面波是晶体中电子的本征波函数,并由此推导出(2-13)和(2-18)式。现在我们必须把描述 e-h 运动的实际包络波函数也考虑进去。这个问题对于两个相互作用的载流子,可用有效质量近似来解决(Wanner,1937;Cho,1979)。

2.2.3.1 单粒子和对激发

电子和空穴运动的空间关联作用代表了固体中最简单的一类集合激发:两个准粒子在势能 $e^2/\varepsilon_0 \cdot \varepsilon^* |r_e-r_h|$ 作用下互相吸引,并在晶体中自由运动。似乎可以假设两个不同 e-h 对之间的相互作用在低 e-h 对密度条件下($n_{pair} \ll (a_B^*)^{-3}$)可以忽略。虽然这个假设是元激发"激子"的概念,但具有一定总动量 $\hbar\boldsymbol{K}$ 激子可以用相因子 $\exp(i\boldsymbol{K}r)$ 和包络函数 $\Phi(r_e-r_h)$ 的乘积来表示,波矢 $\boldsymbol{K}=\boldsymbol{k}_e-\boldsymbol{k}_h$ 用来表示 e-h 对的质心运动,包络函数描述了 e-h 对的相对运动。这个"准粒子激子"由两个具有半整数自旋的粒子组成,它的产生和湮灭算符遵从交换准则,这些准则近似于玻色子适用的准则(Hopfield,1969)。

激子中电子和空穴动量 $\boldsymbol{k}_e$,$\boldsymbol{k}_h$ 之和守恒。因此,电子-空穴对的波矢 $\boldsymbol{K}_{pair}=\boldsymbol{k}_e-\boldsymbol{k}_h$ 自然被选来描述它的平移运动。图2-5(a)概括了不考虑 e-h 对之间相互作用时用电子(或空穴)的动量和能量对 e-h 对做的单粒子描述。图2-5(b)给出了在所谓的激子(或电子-空穴对)表示中有相互作用时的情况。最低激发态能量小于(单粒子)禁带能量 E_G。由于 e-h 之间的库仑相互吸引作用,$\boldsymbol{K}=0$ 时我们得到 $E_{1s}=E_G-R_y^*$。

能谱范围从 E_{1s} 至 E_G 的分立激子共振,以及高于 E_G 的相关 e-h 对连续态,均以一种特征的方式改变由式(2-13)决定的单粒子光谱(Dow,1976;Hanke,1978)。我们会在2.2.4.5节中详细讨论所谓库仑增强效应。

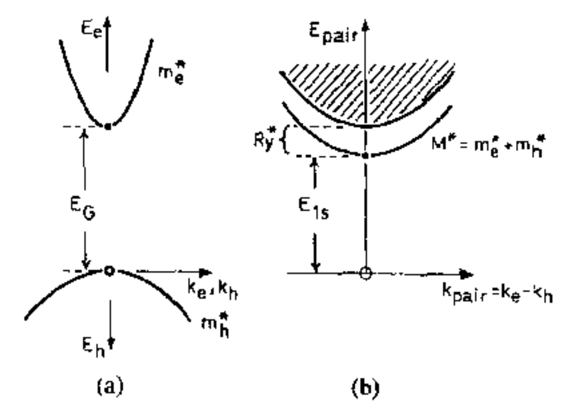


图 2-5 单粒子和 e-h 对激发态(a)禁带能量为 E_G 且无相互作用的电子和空穴的能量 $E_e(k_e)$ 和 $E_h(k_h)$ 的色散关系；(b)激子谱 E_{pair}，图中画出了基态 $E_{pair}=0, k_{pair}=0$，和一个分立束缚对态(第一激发态)。同时画出了在相关的电子-空穴对态上面的连续非束缚区(划斜线部分)

2.2.3.2 激子屏蔽

其它自由载流子会对 e h 对的关联性产生何种影响？为了回答这个问题，我们必须仔细考虑 e-h 对相互作用中的屏蔽。假设在一个有 n_e 个电子，n_h 个空穴的系统中有一个 e-h 对，其库仑相互作用势为 $V(r)$：

(a) 所有的载流子会排斥或吸引(即极化)键合的价电荷和核。

(b) 另外，e-h 对被导带和价带中的可动多余电子和空穴形成的"云"所包围。这些"云"在相当长的距离内屏蔽了 e-h 对之间的相互作用。

讨论静态极限 $\omega=0$ 时的情况，设温度 $T=0$、$n_e=n_h=n$。为了简便起见，设 $m_e=m_h$，这样，我们就可用一个费米能级参数 E_F 来描述两个能带。Thomas 和 Fermi 给出了屏蔽势的定性模型(Platzman 和 Wolff，1973)。

$$V_{(r)}=\frac{e}{4\pi\varepsilon_0\cdot\varepsilon^* r}\exp\left(-\frac{r}{\lambda_{TF}}\right) \tag{2-23}$$

· p. 80 ·

其中，

$$\lambda_{TF}=\sqrt{\frac{E_F\cdot\varepsilon_0\cdot\varepsilon^*}{6\pi ne^2}} \tag{2-24}$$

设 $n=2\times10^{15}\text{cm}^{-3}$，$m_e^*=0.067m_0$，则 $E_F=1\text{meV}$，$\lambda_{TF}=135\text{Å}$。

较逼真的处理方法是考虑 e-h 对被电子和空穴偶极屏蔽，但很困难。因为用这种方法必须考虑载流子等离子体中的交换和相关效应(Appel 和 Overhauser，1982；Zimmermann，1990)。关于高 e-h 对密度下的等离子体效应的权威性的评论请参见 Rice(1977)，Haug(1985)，Hang 和 Schimitt-Rink(1985)的文章。

任何情况下，式(2-23)中的势能 $V(r)$ 都包含了上述两个屏蔽机制。一方面，ε^* 代表了准静态条件下价键电荷极化引起的屏蔽。这种贡献可追溯至(2-18)式中的带间跃迁项，而且可以看成当频率 $\omega\sim0$ 时 e-h 对的"虚"激发。另一方面，式(2-23)中的指数函数的产生是由于在频率 $\omega\sim0$ 的情况下被屏蔽的电子(或空穴)对可动的屏蔽载流子的吸引和屏蔽电荷"云"内部的静电排斥之间形成了平衡。可通过含静电能项的薛定谔方程的近似解(或平滑解)来估计 Thomas 和 Fermi 模型中被屏蔽的载流子周围的过剩电荷密度的径向分布(Platzman and Wolff，1973)。

如果温度 T 为一有限值，对同样的情况，则需把热运动加入屏蔽电荷的排斥作用中去。这时 Huckel 和 Debye 的方法在极限情况下 $kT\gg T_F$ 可得到"经典"型式的屏蔽长度(Debye 和 Huckel，1923)，它已用于式(2-23)。

$$\lambda_{DH} = \sqrt{\frac{kT \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon^*}{4\pi n e^2}} \tag{2-25}$$

所有的表达式都是在静态条件下推导的，也就是说，被屏蔽的电荷是静止的，$\omega=0$。若被屏蔽的电荷在晶体中运动，我们必须计及屏蔽载流子的动态效应。下面我们将讨论动态屏蔽的概念。长度尺度 a_B^* 用以描述扩展激子态[式(2-20)]情况下两个激发区域之间的距离，如果平均粒子间距 r_{ee}和 r_{hh}超过 a_B^*，则孤立束缚对模型可以成立，这时可以认为我们讨论的是稀释激子气。如果条件不满足，情况就复杂了。e-h 间的长程库仑相互作用产生的屏蔽变得非常重要，最终将导致屏蔽长度小于 a_B^*。这样，单个的 e-h 对态[方程(2-20)，(2-21)]将不再是一个好的描述方法。如果半导体中含高密度电子空穴，则可使用术语 e-h"等离子体"(Rice，1977；Comet and Hoziere，1982)。偶极等离子体的两个显著特征是：对于两种载流子，存在两个不同的准费米能级 $E_F^{(e)}$ 和 $E_F^{(h)}$；一个约化(归一的)禁带能量 E_G 和声学等离子体(Appel and Overhauser，1982)。对于更高密度的 n_e 和 n_h，将发生其它的性质变化，即向真正金属的行为转变，并伴随着半导体禁带的靠近(Cobescot and Bok，1983)。

• p. 81 •

在稀释条件下，e 和 h 的相对运动可以用无微扰的导带和价带中的平面波态来表达。过去几年里，特别详细地讨论了屏蔽激子运动问题的波动方程的解(Zimmermann 等，1978；Hang，1985；Hang，1988)。我们将跳过讨论的细节和不简述该问题中似是而非的地方。

设单激子中 e-h 的相对运动可以用包络函数

$$\phi_{1s}(r_{eh}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \cdot \exp\left(-\frac{r_{eh}}{a_B^*}\right) \tag{2-26}$$

来表示。这波函数对平面波态用$|\boldsymbol{k}_e\rangle$和$|\boldsymbol{k}_h\rangle$的展开式具有 Lorentzian 形，其中心约在 $\boldsymbol{k}_e=\boldsymbol{k}_h=0$ 附近，并在 $\boldsymbol{k}$ 空间中扩展到大约$(a_B^*)^{-1}$处(Landan and Lifschitz，1966)。如果我们讨论这个波矢范围内的态密度，则我们可以估计到在一定晶体体积内，当相空间的占据度达到 $f_e \sim f_h \sim 1$ 时，激子密度约为 $n_c \sim (a_B^*)^{-3}$，由于 Pauli 不相容原理，e-h 对密度进一步增加需要更大的动能，并且会增加准费米能 $E_F^{(e)}$和 $E_F^{(h)}$。

e-h 对动能的增加和屏蔽势能的降低之间的相互作用决定了系统的行为是 e-h 对态密度的函数。低密度下的独立激子过渡到 n_c 附近的高度相关的 e-h 对构成的等离子体的过程是比较平滑的，最终转变为密度大大超过 n_c且长程相关不显著的金属等离子体(Rice，1977；Hang，1985)。

2.2.4 半导体的带间吸收

本节中，我们将讨论式(2-13)--(2-18)在特定条件下的应用：具有不同能带结构的半导体，维度效应，外部边界条件的影响。

2.2.4.1 直接和间接跃迁

式(2-13)中由于晶体动量 $\boldsymbol{k}$ 要守恒，所以要求在基本的吸收和发射过程中只发生"垂直"跃迁。因此能带结构可以根据最低(或任一更高)带隙位置划分为"直接"和"间接"。在

两类情况下，波函数在带极点处的对称性是不同的，所以它们的性质也不同。所有常见半导体的上价带边是以$\boldsymbol{k}=0$为中心的类p波函数。图2-6给出了直接禁带材料如InP和间接禁带材料如Ge的带有相因子$\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$的全波函数$u_k(\boldsymbol{r})$在倒空间(左)和正空间(右)中的图形。在偶极子近似的条件下，光的波矢较小，可以忽略，对间接禁带材料，对全体晶体元胞的积分[式(2-13)]中的矩阵元为0，称为"偶极禁戒"。只有二级过程，如伴随有声子的吸收和发射(或杂质粒子参与)才可能产生光吸收。对于本征Si和Ge已经证明如图2-6所示各种电子-声子，空穴-声子耦合都可发生。它们包含不同对称性的声子模，所以在高分辨谱中可以分清吸收和发射的不同途径(Ruhle，1981)。任何对晶体点阵对称性的扰动如杂质、界面、自由表面和电场的出现都会增加直接禁带跃迁的几率(Abstreiter，1984；Abstreiter 等，1984)。

• p. 82 •

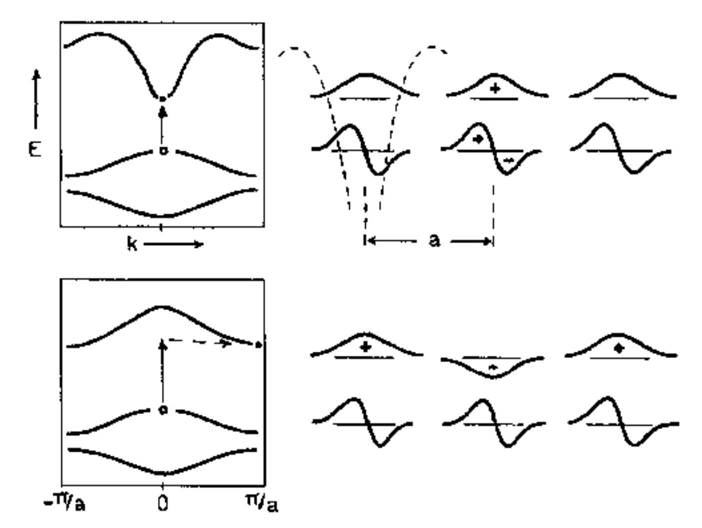


图2-6 色散关系(左)和周期晶格势中的完全波函数(右)

上：直接禁带半导体中，点阵位置附近的波函数相位相同，导致与外加光场有强烈的相互作用

下：间接禁带半导体中显示出相因子的变化，导致破坏性的干涉产生；对整个晶体体积的积分使得带间跃迁消失

2.2.4.2 辐射复合速率

计算感应跃迁几率W_{cv}是一个基本问题。对于在共振电场E_r的影响下，一个导带态(例如在$k=0$)至相应的价带态的跃迁几率，我们可以从式(2-13)，(2-14)和(2-18)中得到

$$W_{cv}=\frac{e^2\omega^2}{2\pi\hbar^2c^3}|x_{cv}|^2\cdot E_r^2 \tag{2-27}$$

如果我们假定频率为$h\omega_g$的电磁场中某一个模的占据数$N=1/2$，将其电场大小代入E_r，我们就可以将方程2-27看成是在$k=0$处的耦合e-h对的自发辐射寿命τ_{rad}的倒数

$$\tau_{rad}=\frac{2\pi\hbar c^3\varepsilon_0\cdot\varepsilon^*}{e^2\omega^3|x_{cv}|^2} \tag{2-28}$$

如果$\mathscr{P}=30\mathrm{eV}$，$E_g=1.5\mathrm{eV}$，$\varepsilon^*=12$；则$\tau_{rad}=1.05\mathrm{ns}$。它与带间辐射复合时间的经验值十分接近。经验值是从低温下束缚激子的衰减时间得到(Henry 和 Hessan：1970)，也可以通过测量与绝对量子效率有关的直接带边荧光衰减来确定(Hwang，1972)。

间接禁带材料如Si和Ge的e-h复合速率与直接禁带材料的相比要小几个数量级，

这也反映了(i)布里渊区中心的电子态以及(ii)布里渊区边缘的导带电子态与声子耦合的强度。实验可测高纯本征晶体的 τ_{bfc},其结果 Si 为～35ms,Ge 为～20μs(Thomas,1979;Yablonavitch 等,1986)。电子-声子耦合对波函数 $\mu_k(\boldsymbol{r})$ 的微小变化很敏感,实验数据与从头计算法得到的结果只是定性地一致也就不足为奇了。

2.2.4.3 限制维度

在过去的 20 年中,在半导体材料工程领域中有很多人致力于对载流子在一个或多个维度上进行限制(Esaki,1983)。这就出现了量子"阱"、"线"、"点"等名词,它们成了在一个、两个或三个维度上具有所谓"介观"尺度的半导体器件的代名词,也就是说,结构参数 L_s 的量级介于原子组分的晶格常数 a_0 和电子(空穴)的相干波数 $\boldsymbol{k}$ 的倒数之间:

• p. 83 •

$$a_0 < L_s < k^{-1} \tag{2-29}$$

这里 k 可以代表限制在这个结构中的所有自由载流子的热波矢或费米波矢的大小。当今有相当部分的文章集中于探讨这些器件的新颖的光学性质(Hang,1988)。

在一定的限制条件下,我们可以采用式(2-13)的简单方法来描述这种微结构的光学性质。假设结构中的电子的能谱已知,我们完全可以按 2.2.2 节中的方法,一步步地做下去,计算其光学响应:如果我们把"旧"的量子数 $\boldsymbol{k}$(三维条件下)和限制自由度结构中"新的"变更的量子数 n 等同起来,式(2-13)中对 $\boldsymbol{k}$ 空间的求和就会自动地计及任何量子效应。一般,联合态密度仍是光学响应 $\varepsilon(\omega)$ 中最主要的因子,和三维情况时一样。

在层状结构中,载流子的运动受到限制,电子和空穴之间的有效库仑相互作用在性质上就会发生变化,并导致二维激子谱特征的改变。在理想的二维条件下,激子束缚能比三维时增加四倍,屏蔽效应也更为显著,而它与密度的关系与式(2-24),(2-25)显著不同(Chemla 和 Miller,1985)。

对于阱厚度不太小的准二维半导体结构,其基本光谱已研究得比较透彻(Dingle,1975)。发现一个性质上不同的吸收谱限是不足为奇的:二维条件下人们观察到阶梯状的分段常数的态组合密度 $D(\hbar\omega)$,而不是三维情况下的众所周知的平方根关系的组合态密度 $D(\hbar\omega)$。准一维结构光谱似乎开始出现遵从 $D(\hbar\omega)\sim 1/\sqrt{(E-E_i)}$ 关系。

对于非常小的结构,显然存在一些极限,超过该极限,有效质量和因子波函数(原子轨道和简单相因子)是否仍旧适用会变得可疑(Bastard,1988)。这个领域发展很快,读者可参考对实验工作的最新总结(Weisbuch 和 Vinter,1990)。

2.2.4.4 带间跃迁的角度相关效应

• p. 84 •

和原子谱完全类似,初态和终态电子波函数 ψ 的轨道和自旋分量决定了带间光跃迁的角度特性。这样,我们可以引入选择定则,即式(2-13)中的矩阵元有明确的角度相关特征。闪锌矿结构中,价带极点的波函数对位于 $k=0$ 的点,当电子跃迁至导带时,产生重空穴、轻空穴和混合自旋态。对于较低对称性(六方)的方铁矿晶格,其简并度提高。在 $k=0$ 处,用一个严格的选择定则,我们可以发现两个不同的跃迁能量。电场矢量 $\boldsymbol{E}/\!/\boldsymbol{c}$ 将重空

穴带($M_j=3/2$)和导带态耦合,$\boldsymbol{E}\perp\boldsymbol{c}$ 将轻空穴带($M_j=1/2$)和导带态耦合。离开 $k=0$,对称性降低,p 和 s 轨道分量发生混合(Bassan 和 Pastor,Parra Vicini,1975)。

选择适当的能级和采用合适的光子角动量,闪锌矿晶体里的电子自旋在光吸收过程中会局部地排列成一直线(Lampel,1974;Zakharchenya 和 Meier,1984)。这个方法与原子光谱中的光泵浦作用类似,并已用于布里渊区 Γ 类(Lampel,1974)和 L 点(Lampel 等,1977)的跃迁。

2.2.4.5 低激发下的基本带隙谱

在低温和低激发的功率条件下,本征半导体的直接带边谱总是由尖锐的激子谱线所决定。

在体晶体中,样品尺度远大于激子玻尔半径 a_B^*,e-h 对密度的自然单位一般用激子体积的倒数来表示。在典型的半导体如 $a_B^*\sim100$Å 的 GaAs 中,若整个体积中充满了 1s 激子,则对密度 $n_c\sim2\times10^{17}\text{cm}^{-1}$。取式(2-28)的辐射复合时间并将其转化为产生速率,我们发现 CW 泵浦功率至少要达到 $2\times10^4\text{W/cm}^2$ 才能在 1μm 厚的薄层中把对密度维持在这一水平,这个厚度大致相当于吸收长度。

如果密度远小于 n_c,禁带能量 E_G 以下分立的束缚 e-h 对共振线和 E_G 之上的平滑连续谱的实验证据证明电子空穴长程库仑吸引相互作用。图 2-7 为 4.2μm 厚的高纯 GaAs 晶体在低温($T=1.2$K)下的吸收谱。

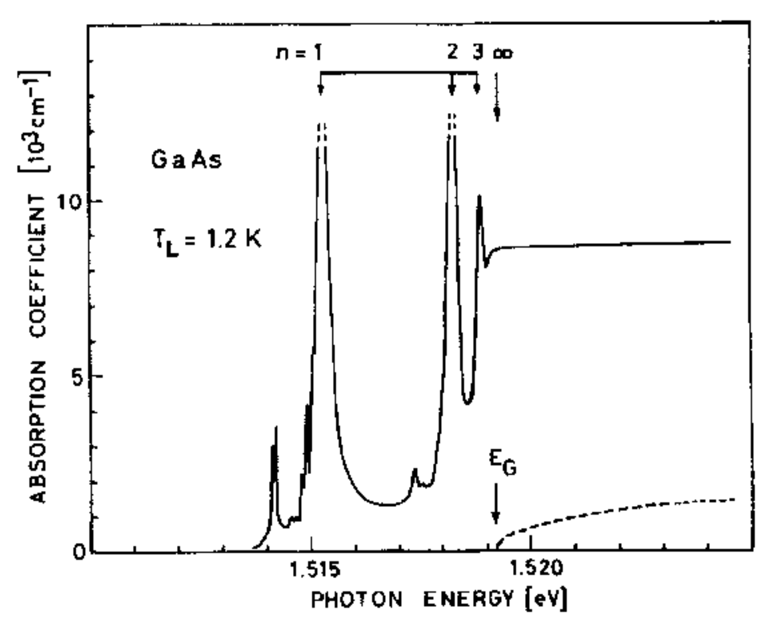


图 2-7 低温下高纯 GaAs 带边吸收谱。从图中可以看到分立束缚激子态的 Rydberg 系列 $n=1,2,3\cdots$ 和 E_G 之上的平滑连续区。$n=1$ 和 $n=2$ 之下的尖锐谱线是残余杂质及其局域束缚激子态产生的。假想的独立粒子吸收谱也同时给出用以比较(虚线)

• p. 85 •

材料是用气相外延方法生长的,含有少量残余浅受主和施主杂质,其浓度 $N_A<N_D\sim2\times10^{14}\text{cm}^{-3}$。测量光谱时使用了滤波的白炽灯连续谱做光源,激发的电子空穴对的密度

约为 $10^{16}\mathrm{cm}^{-3}$。谱仪位于样品之后。用极化理论(Hopfield,1969;Weisbuch and Ulbrich,1982)对最低的两条共振线 1s 和 2s 进行线形分析,得到宽化参数 $\Gamma=40\mu\mathrm{eV}$。这个值接近于因压电活性的 TA,LA 声子模的散射造成的本征衰减(见 2.3.2)。所有的光谱测量参数,即激子 Rydberg 常数为 4.2meV,吸收系数在 $\hbar\omega=E_G$ 时其绝对值为 $8.5\times10^3\mathrm{cm}^{-1}$以及禁带之上的谱型都与有效质量近似下的 Wannier 激子图像一致(Elliott,1963;Dow,1976;Cho,1979)。这很令人感到惊奇,因为在激子问题中,价带是简并的,而且轻空穴、重空穴的波函数强烈混合。但是平均质量为 $m_e^*=0.067m_0$,$m_h^*=0.32m_0$ 的简单两带模型仍然是波函数的合理推断。图 2-8 是图 2-7 对应谱中的 4 个不同能量的激子包络波函数,能量以激子 Rydberg 常数 Ry* 为单位,图中只有角动量 L=0 的态,并在一定体积中进行了归一化处理(Vibrich,1988)。

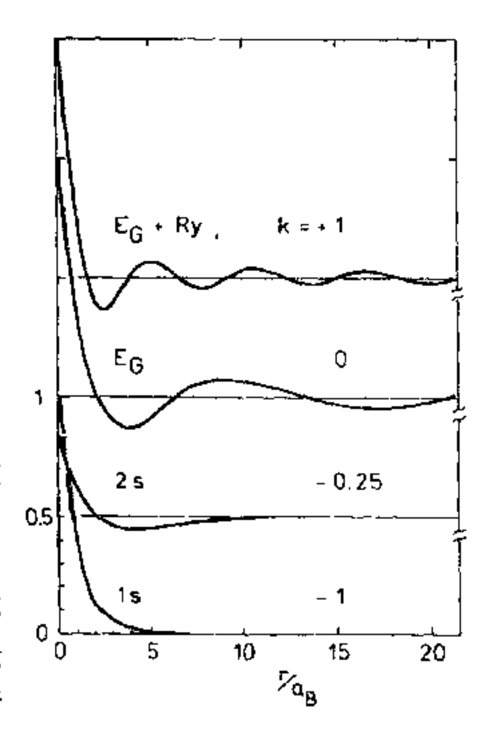


图 2-8 单个电子空穴对相对运动的波函数,参数 k 指出了相对于 E_G 的电子空穴对能量,其单位是激子的 Rydberg 常数 Ry*。注意小的 r 值甚至在连续态都表现出强烈的相关性

电子和空穴在小的相对距离 r 条件下的强烈的相关性,使得所有实验谱中都能看到激子峰:真正的光学吸收谱来自红移 $\chi_2(\omega)$ 乘上 $r=0$ 处激子包络波函数的平方。这个关系在禁带之上也成立。在禁带能量甚至高于 E_G 几个 Rydberg 能量处,$\psi(r)$ 位于 $r=0$ 的峰(见图 2-8)大大增加了跃迁几率。图 2-7 给出了这种"库仑增强"效应的大小。虚线是假定系统中电子空穴间无库仑相互作用后计算得到的吸收谱。其中根据得到式(2-13)的单粒子模型,计算中平面波态间采用带间跃迁矩阵元。

2.3 电荷输运和散射过程

· p. 86 ·

晶态半导体的电子输运性质主要取决于其群速度 $\boldsymbol{v}_g=\mathrm{d}\omega/\mathrm{d}\boldsymbol{k}=\hbar^{-1}\ \mathrm{grad}E(\boldsymbol{k})$。波矢 $\boldsymbol{k}$ 和态密度 $D(\boldsymbol{k})$ 的静止占据态集合 f 对一个给定方向电荷输运的贡献可用电流密度

$$j=e/\hbar\int_{BZ}f(\boldsymbol{k})\mathrm{grad}E(\boldsymbol{k})D(\boldsymbol{k})\mathrm{d}^3\boldsymbol{k} \tag{2-30}$$

表示。分布函数 f 定义了给定相空间体积$(k,k+\mathrm{d}k;r,r+\mathrm{d}r)$中的电子数 N,即 $N=f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t)\cdot\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}\cdot\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$。费米统计需要 $0\leqslant f\leqslant1$。根据式(2-30),一旦产生了电流,例如通过加一脉冲电场方法来产生,将永远持续下去;严格周期晶格势 $V_c(\boldsymbol{r})$(2.2 节)内的电子没有电阻。

有限电阻的产生是由于 $V_c(\boldsymbol{r})$空间的和时间的微扰热扰动,它们将电子耦合至另外的晶体激发态并导致散射过程发生,从而载流子动量不再恒定。在典型半导体中,宏观尺度上的电荷输运受以下几点控制:

- 晶格振动

● 杂质和晶格缺陷

● 可动载流子之间的相互作用

原子核在其平衡位置附近振动导致电子能量发生变化，并产生一个与时间相关的微扰 $\mathscr{H}'$，将其加在原来的与时间无关单电子哈密顿量 $\mathscr{H}_0$ 上，而 $\mathscr{H}_0$ 是决定初始色散关系 $E(\boldsymbol{k})$ 和相应的波函数 $\psi_{n,k}(\boldsymbol{r})$ 起始，$\mathscr{H}'$ 是绝热电声子相互作用项。很多情况下，它可以被看成是 $\mathscr{H}_0$ 的小微扰。用一级微扰理论处理就够了。从初态 E_i 散射"出"进入所有在能量上可能的终态 E_f 的总几率可以用我们已经熟悉的式子

$$W_{i\to f}=\frac{2\pi}{\hbar}\sum_f|\langle f|\mathscr{H}'|i\rangle|^2\delta(E_f) \tag{2-31a}$$

给出。单位时间发生 $\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{k}'$ 跃迁的几率可以写成 $W=1/\tau$，其倒数 τ 被称作散射时间。它可理解为散射事件或碰撞间的平均时间，可以用经典的碰撞时间来类比。式(2-31a)中的散射时间是电子波矢 $\boldsymbol{k}$ 的显函数；即它可能依赖于初始方向或只依赖于能量，$\tau=\tau(E)$。

因为式(2-31a)基于微扰理论，所以自然要关心散射过程中的能量守恒。只有在 $t\to\infty$ 的极限下，电声子之间的能量才严格满足能量守恒，即它遵从式(2-31a)的 δ 函数，可以证明，只要式

$$\frac{\hbar}{|M|^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}(|M|^2)<\tau(E) \tag{2-31b}$$

成立，这就不会成为真正的问题(Peierls，1955；Paige，1964)。M 是跃迁矩阵元，大部分散射机制都属于这一类。

式(2-31)有一个不清楚的地方，这就是没有给出散射事件持续时间的有意义的概念。显然，我们需要除微扰理论外的另一个描述来定义这个量，它将依赖于相互作用势的细节(见下面 2.3.3 节)。

但最普遍且很成功地探讨输运问题的方法仍基于式(2-31a)。根据这个式子，如果给出电子态 $\boldsymbol{k}$ 和某一声子模 $\boldsymbol{q}$，则占据情况的变化速率依赖于所有其它态的占据情况和它们各自的跃迁几率。如果驱动场和 f,N 的初始值已知，那么整个电子输运的动力学过程只取决于两套类似于(2-31a)的式子——分别对应电子和声子。

• p. 87 •

如果 $f(\boldsymbol{k})$ 和 $N(\boldsymbol{q})$ 不是时间的显函数，即平均电荷流和热电流是静态的，我们要处理的问题就变成动态平衡中的一种重要特例。为了获得静态条件，我们必须将能量的消耗显式地包含在外部的热流中。

为了进行此过程，需要作一些假设和定义。文中(2.2 节)，电子和空穴被处理为完美晶体的晶格中的扩展本征态(Bloch 波)，由波矢 $\boldsymbol{k}$ 和能量 $E(\boldsymbol{k})$ 表征。这对于波长 $\lambda\gg a_0$ 的光波和电子之间的弱耦合是适用的。在电输运中，下面的两个修正是十分有用的：

(i) 电子激发被看成是一般空间内的粒子。它们或多或少地被局域化，称其为载流子。

(ii) 势能 $V_c(\boldsymbol{r})$ 是时间的显函数，因此影响原始能带 $E_n(\boldsymbol{k})$ 中某一给定载流子的能量。

$E_n(\boldsymbol{k})$ 随时间的变化导致电子在 $\mathscr{H}_0$ 早先的本征态之间跃迁。从这点看，由分配时间相关几率 f 到完美晶格 $V_c(r)$ 的静态电子态来限制载流子的统计系统。依赖于 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{r}$ 的分

布函数 $f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t)$描述了相空间中载流子分布的变化。为了区别不同类型的载流子，定义 $f_e=f$ 为电子在导带中的分布，$f_h=1-f$ 为空穴在价带中的分布。

对相似的过程也采用这种处理，如声子、杂质、等离子等，它们也会对所研究的输运过程产生影响。经典的相空间分布函数的概念（从气体分子运动论引入）和一级微扰（式(2-31)）下的量子力学跃迁几率是研究固体中电子和热电流的起始（Chapman 和 Cowling，1939；Ziman，1963）。

半导体中电输运和带间光激发的联系示于图 2-9，它说明了动量和能量在电子、杂质、声子等子系统两两之间的耗散。

频率为 ω 的电场加于半导体上，从而给系统中的载流子加入了动量和能量。"电输运"包括了 $0<\hbar\omega\ll E_G$ 的频率范围，也就是从直流到 10^{12} 赫兹的高频。"光激发"这个词代表了 $\hbar\omega>E_G$，即交流场的频率高到足以导致带间跃迁，交流电导率 $\sigma(\omega)$ 和介电响应函数直接相关，

• p. 88 •

$$\sigma(\omega)=\frac{i\omega}{4\pi}[1-\varepsilon(\omega)] \quad (2\text{-}32)$$

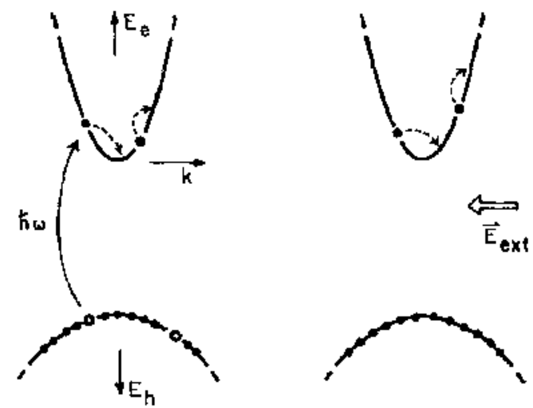


图 2-9 载流子的动量和能量在 $\hbar\omega>E_G$ 的带间光激发过程中的耗散（左）；载流子的动量和能量在 $\hbar\omega\ll E_G$ 的缓慢变化的电场引起的电荷输运中的耗散（右）

并且描述了半导体中的自由载流子对外界微扰的响应，即输运电流和光学介电极化，如 2.2 节所讨论的 σ 的实部包含了 j 和 p 的（正相）频散分量，虚部包含了所有的（异相）耗散过程。

能量守恒（即弹性）和非弹性载流子散射机制都对 σ 有贡献。

用窄带激光（即多少是单一能量的）光源，且其 $\hbar\omega-E_G>kT$，激发电子空穴对，产生了一个一开始就不平衡的分布，它大大偏离了温度 T 下的费米平衡分布函数 f_0，偏移量为 δf。更精确地说，即使在小外场 $|\boldsymbol{E}|\ll|\boldsymbol{E}_c|$ 条件下，在线性光学范围中我们也有 $\delta(f(\boldsymbol{k}))\gg f_0(\boldsymbol{k},T)$，（见 2.2.2）。另一方面，电输运导致了分布的平滑变化，至少对适用于可用弛豫时间近似处理（见下）的普通散射机制，并遵从微小度原则，$\delta f_{\text{field}}(\boldsymbol{k})\ll f(\boldsymbol{k})$；光学方法和传统的电输运线束缚技术相结合是两种互补的方法，成为高速器件和线路测试对场方面的有力分析工具（Auston 等，1984；Flattinger 和 Grischkowsky，1989）。

由于光谱具有固有的能量选择性（见图 2-9），所以它可用来得到半导体中特定散射机制的非常详细的信息。实际上，最近在时间分辨谱方面（见 2.4）的进展已经达到可以定性地洞察和理解微观尺度上电子和声子的输运。

2.3.1 载流子的动量和能量弛豫

让我们略为详细地考察一下电荷载流子的初始动量和能量的弛豫的基本过程。考虑单个电子或空穴在各自的空带中的情况。假设所有的其它的带都全满或全空、动量和能量守恒条件满足，则所有的晶体单粒子激发如电子、声子、等离子、激子等，与载流子的耦合都需考虑。如果载流子的动能 E_{kin}（从最近的带极点算起）满足

$$E_{kin} < E_{gap} \tag{2-33}$$

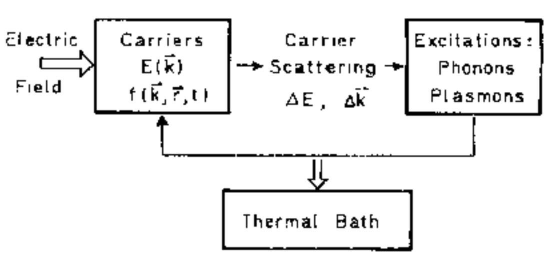


图 2-10 驱动电场提供动量和能量给系统中的自由载流子，再由载流子把它们传递给晶体其它的通常是能量较低的激发。为了获得稳定的输运，必须是同热池耦合的耗散过程

那么我们就只限于带内散射，现在可能的激发范围仅限于相对而言较低的能量。如式(2-33)不满足，则更高能量的碰撞电离过程(即带间 Auger 效应)和等离子激发就可能发生(Platzwan 和 Wolff，1973)。在外电场的影响下，δt 时间内载流子获得持续的动量和能量为

$$\delta \boldsymbol{E} = e \cdot \boldsymbol{E} \cdot v_G \cdot \delta t \tag{2-34}$$

同时，载流子还会发生散射过程，通过这些过程把动量和能量传递给晶体中能量较低的激发过程，激发能为 ΔE。这个传递及其反过程的机制决定了给定载流子净动量和能量的弛豫，见图 2 10。

• p. 89 •

相空间$(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$连续性方程的要求和对实际载流子和声子分布的正常的平均促使我们对 $f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t)$应用玻尔兹曼输运方程

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{v}_G \cdot \nabla_{\boldsymbol{r}} f - \frac{e}{h}\boldsymbol{E} \cdot \nabla_{\boldsymbol{k}} f - \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{coll} \tag{2-35}$$

左边是 f 随时间的总变化，它可能包含粒子产生和湮灭的(见下)源和壑项，在平衡时，即稳定情况时，它将为零。右边最后一项包括了所有激活的散射机制的总的散射“进”和“出”的速率，其余两项描述了 $\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{k}$ 空间的漂移，换句话说即实际空间和速度空间的“弹道输运”。

玻尔兹曼输运方程(BTE)是一级微积分方程。微积分方程原则上可以用基本办法积分求解，但必须知道初始分布 $f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t=0)$，并且下述条件满足：源项 $\mathrm{d}f/\mathrm{d}t|_s$ 任何时候都是已知的，碰撞项 $\partial f/\partial t|_{coll}$在所有分布 $f(t)$下均已有定义。$f(t)$最终在所求的$(0,T)$时域内展开。

若结构相当简单，BTE 似乎可能并且易于得到解。让我们先来讨论一个无足轻重的情况，即根本没有散射发生，即 $\partial f/\partial t|_{coll}=0$，粒子数守恒，即 $\partial f/\partial t|_s=0$，且空间均匀，即 $\partial f/\partial r=0$。设 $f(t=0)=\delta(k-k_0)$，再加上一些包含 δ 函数的数学推导可以得到解

$$\boldsymbol{k}(t) = \boldsymbol{k}_0 + e/h \cdot \boldsymbol{E} \cdot t \tag{2-36}$$

它和匀加速的电子的弹道传播完全一样，而后者可以用在晶体势 $V_c(\boldsymbol{r})$中加上静态势 $e \cdot \boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{r}$的单电子薛定谔方程直接导出。这个解很简单，它得出了波函数

$$\psi(r,t) = (1/N) \cdot \exp(i\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r} - i/\hbar\int_0^t E(t')\mathrm{d}t') \tag{2-37}$$

其中，随时间变化的波矢由式(2-36)给出，能量 $E(t)=\hbar^2k^2(t)/2m^*$，有效质量 $m^* = 1/\hbar^2(\mathrm{d}^2E/\mathrm{d}k^2)^{-1}$。

同样简单的是空间分布不均匀，没有驱动力，即 $\boldsymbol{E}=0$，并且无散射发生的情况。这里我们发现，$f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},0)=\delta(\boldsymbol{k}_0)\cdot\delta(\boldsymbol{r}_0)$，BTE 的解是

$$f(t) = \delta(\boldsymbol{k}_0) \cdot \delta(\boldsymbol{r}_0 + t \cdot \hbar\, \boldsymbol{k}_0/m^*) \tag{2-38}$$

稍微重要一点的情形不仅要求更多的工作，而且实际上要用大量的数值方法，用以求解积

分或用在 Monte-Carlo(或原胞)法中来模拟散射项。Monte-Carlo 方法提供了结构空间($\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}$)中的统计样本。读者可以参考这一快速发展领域内的最新文献(Reggiani,1985)。

· p.90 ·

为了便于找寻BTE 方程的解,前人用了几种简化方法。一个熟悉的方法是设 BTE 对驱动场项 $\boldsymbol{E}$ 线性化。它基于这样一个假设,只有相对小的能量传递 $\delta E \ll E$ 的散射场合才能发生。这样式(2-35)中散射进和散射出的项并非明显地依赖于 $f(\boldsymbol{k})$的全局形式,而只是 $\boldsymbol{k}$ 的函数。换句话说,原子 $\partial f/\partial t|_{\text{coll}}$对分布 $f(\boldsymbol{k})$的真正依赖关系,被只对 $\boldsymbol{k}$(或只是能量)的局部依赖所代替。因此,所得的散射项有更为简单的结构:

$$\partial f/\partial t|_{\text{coll}} = (f(\boldsymbol{k}) - f_0(\boldsymbol{k}))/\tau(\boldsymbol{k}) \tag{2-39}$$

并且定义了弛豫时间近似(Ziman,1963)。可以证明对所有的准弹性散射机制,例如声子散射和杂质散射,在$|\boldsymbol{E}|\to 0$ 的"低场极限"下,BTE 方程有性质很好的解 $f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t)$。此时,平均漂移速度

$$\boldsymbol{v}_{\text{DR}} = \int_{\text{B.Z.}} \boldsymbol{v} \cdot f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\mathrm{d}^3(\boldsymbol{k}) \tag{2-40}$$

根据定义,v_{DR}满足线性关系。

$$\boldsymbol{v}_{\text{DR}} = \mu \cdot \boldsymbol{E} \tag{2-41}$$

这就是欧姆定律,μ 是单位外场下的平均漂移速度,称为漂移率,所以电导率由(式(2-30)和式(2-36))写为下面这种熟悉的形式:

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu = n \cdot e^2\langle\tau\rangle/m^* \tag{2-42}$$

括号⟨…⟩代表在(2-40)意义下求平均。低场迁移率 μ 的大小用以度量散射的平均强度。散射使得实际分布与平衡分布 $f_0(\boldsymbol{k})$的偏差 $\delta f(\boldsymbol{k})$弛豫。驱动场 $\boldsymbol{E}$ 对在给定温度 T 的 $\boldsymbol{k}$ 空间分布函数的作用以及代表了动量散射 $\Delta\boldsymbol{k}$ 的"恢复力"图示于 2-11a 和 b。同样的系统在更高温度 T_2 下,一般有不同的 $\delta f(\boldsymbol{k})$的值,也就有不同的 μ,它涉及了更大的 k 值,因为包含的动能增大了。

可以直接地把 μ 对温度的依赖表达为

$$\mu(T) \sim T^{\nu} \tag{2-43}$$

其中,ν 代表了散射时间和能量的关系 $\tau=\tau(E)\sim E^{\nu}$ 中的指数因子(Ziman,1963)。

· p.91 ·

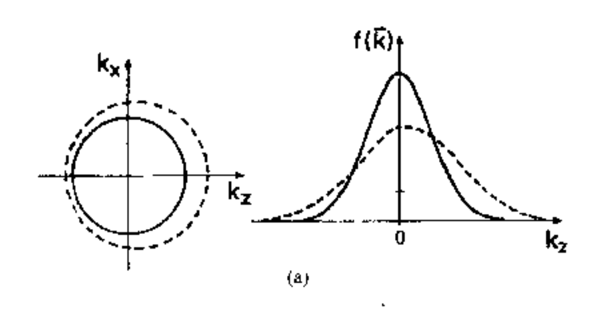
式(2-42)中第二个因子是半导体中自由载流子的密度。用一种浅杂质(施主或受主)掺杂,在足够高的温度 T 下,将使某一种可动荷电载流子(电子或空穴)优先在一个能带中达到一定的数目。在强补偿 n 型半导体中,多数载流子浓度为(Blakewore,1974)

$$n(T) \sim (N_{\text{A}} - N_{\text{D}}) \cdot [1 + (N_{\text{A}}/N_{\text{C}} \cdot \beta) \cdot \exp(E_{\text{D}}/kT)]^{-1} \tag{2-44}$$

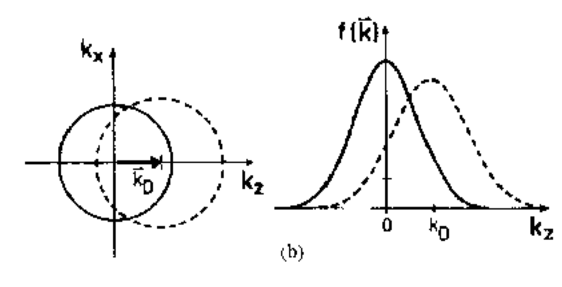
其中,E_{D} 代表施主束缚能,N_{D},N_{A} 为杂质浓度,在砷化镓中 $\beta\sim1$,$N_{\text{C}}\sim4\times10^{17}(T/300)^{3/2}\,\text{cm}^{-3}$。在足够高的温度下,$n(T)\sim N_{\text{D}}-N_{\text{A}}$。

每一个电离杂质都是一个局域电荷,周围有长程静电场。随机分布的离子在整个晶体中产生了一个随机静电场,这对电荷输运有极其深刻性的影响:它可以散射可动载流子,尤其在低温下。电离杂质散射机制与载流子-载流子散射密切相关(见下),并给出迁移率 $\mu_{\text{I}}\sim T^{3/2}$(Seeger,1985;Nlakemore,1982)。

对于受几种散射机制影响的载流子,总的有效迁移率可以近似地求取,方法是把各个



(a)



(b)

图 2-11 给定晶格温度时非简并条件下的载流子分布函数(实线:平衡分布 f_0),z 方向电场使 f 偏离平衡(虚线)。(a)声学声子散射导致载流子显著加热;(b)强烈的载流子散射(通过库仑相互作用)使得漂移动量增大,分布各向异性减小

单独过程的迁移率倒数相加(Ashcroft and Mermin, 1976)。这个步骤称为 Maffhiessen 定则,它只在各散射机制之间的量子力学干涉效应不起作用时成立。晶体联合的总迁移率曲线 $\mu_{(t)}$ 有非常实用的价值。这个函数表示了每一种半导体材料和载流子类型(e,h)的特征,也是所有器件应用的基础(Hess, 1980; Sze, 1981)。

电离杂质的存在一般会降低迁移率,特别是在低温下,并且会改变本征 $\mu(T)$ 关系。对所有常见半导体,这些改变都已有表列出(Landolt-Bönstein, 1982),迁移率最大值一般在 20~100K 的温度范围中出现,其大小从 p 型材料的较低值($100cm^2/Vs$)到有效质量小的 n 型材料的较高值($10^6cm^2/Vs$)变化。如 Ⅲ V 族化合物 GaAs。

不掺杂的半导体晶体的热激发 e-h 对的密度为

$$n_0 \cong N_C \cdot \exp(-E_G/2kT) \tag{2-45}$$

其中,在 $m^*=m_0$,$T=300K$ 时,N_C 为 $8\times10^{17}cm^{-3}$,对于 i-GaAs,发现有 $n_0\sim10^6cm^{-3}$。

在这种双性情形中,净电流由两个反向传播的粒子流组成:空穴电流和电子电流。用 Matthiessen 定律,得到双性迁移率

$$\mu_{tot} = \mu_e \cdot \mu_h/(\mu_e + \mu_h) \tag{2-46}$$

但由于强烈的相关动量弛豫通过 e-h 库仑散射传递,所以 μ_{tot} 值被极度夸大了(Auston 和 Shank, 1974; Knhn 和 Mahler, 1989)。

体掺杂的真正缺点在于迁移率的减小,特别是在低温下,即 $T<100K$ 时。用所谓的"调制掺杂"方法可以避开这一问题(Dingle 等, 1979; Stomer, 1984),调制掺杂即将杂质中心同可动载流子在空间上分开。用远程掺杂的方法已经不断地增加了 n 型和 p 型 GaAs-$Ga_{1-x}Al_xAs$ 异质结和量子阱实际的迁移率,其值从 $\sim10^5$ 增加到 $10^7cm^2/(V\cdot s)$(Menderz 和 Wang, 1985; Pfeiffer 等, 1989)。

· p. 92 ·

这里我们将从式(2-41)至(2-46)得出一些有用参数,具有较小有效质量 m^* 的某种 n 型半导体;如 GaAs,当掺杂级别为 $n=10^{14}, 10^{16}, 10^{18}cm^{-3}$ 时对应的迁移率示于图 2-12。

在 $T=300K$ 的室温下,我们发现 $\mu_n=10^4cm^2/(V\cdot s)$,平均散射时间 $\tau\cong3\times10^{-13}s$ 或相应的平均自由程 $L\cong8\mu m$。

因为器件中一开始就有非线性存在,所以在追求高迁移率和在器件中的实现之间有一个折衷问题。正如我们在讨论输运方程时遇到的那样,长的平均自由程,即大的散射时间使得平均载流子能量强烈依赖于驱动场。即使在相对较低的场强下,也会发生"热载流子"效应和迁移率的大大下降。两维电子气在低温下,电场 $|\boldsymbol{E}|=10V/cm$ 时,人们发现增

加的能量 $\Delta E \gg kT$。

如前所述，本节中的所有概念均起源于经典气体动力学理论(Chapman 和 Cowling，1939)。其核心思想是将平均自由程 L 和两次碰撞间的平均自由时间 τ 这两个量，只是简单地推广到了半导体中的载流子而已，但这样比拟有其局限性。可以使用经典概念 τ 的一个似乎合理的准则是碰撞速率的大小与能量变化速率除以典型激发能 ΔE 两者之间的比

$$\frac{1}{\Delta E}\cdot\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{\tau_E} \tag{2-47}$$

如果碰撞速率比后者小很多，则单次碰撞思想及其定义的动力学性质是有效的。在另一个限制中，人们可能碰到的是性质上不同的新行为，即所谓的量子输运。这种行为明确要求考虑到散射中电子和声子的波动力学性质。近来，沟道宽度小于 1μm 的微小型化 MOSFET 器件和强场层状结构的发展，给出了这种内碰撞效应的某些证据，以及对经典 Boltzmann 输运模型进行修正的必要性(Barker，1980；Hu 等，1989)。

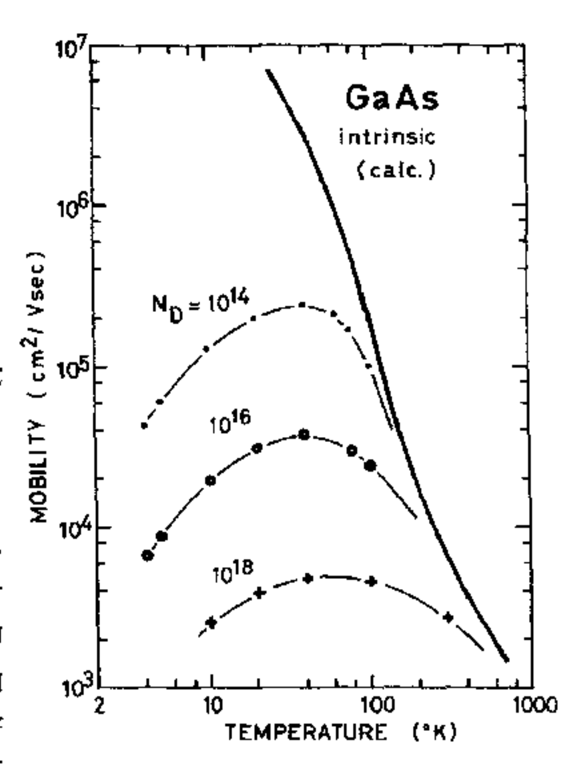


图 2-12 低场条件下的 GaAs 中漂移迁移率作为温度的函数，掺杂级别已给出

· p. 93 ·

当平均自由程 L 和限制维度 L_{typ} 相差不大时，并且波动力学的尺寸量子化变得主要而不可忽略时，这种情况下，干涉项会出现在向不同沟道散射的散射振幅之间[式(2-31a)]，以及终态相互作用之间。而玻尔兹曼输运方程中碰撞项的概念也必须仔细地加以校验。这里，我们举出两个限制载流子系统量子输运的著名例子：在准一维半导体结构中量子化电导的最新实验发现(Beenacker 和 van Houten，1988；Buettiker，1988)

$$G = g_{spin}\cdot\frac{e^2}{h} \tag{2-48}$$

以及在细线四端结构中常规 Hall 效应的猝灭(Roukes 等，1987 和 1990；见第九章)。

另一方面，令人吃惊的是，大量实验甚至在很小的结构中，可以用简单的波包图像来成功地加以描述。下面的例子能说明这一点，“热载流子”可以通过隧道接触和注入高电势梯度区在 $z\sim L_{free}$ 距离内的集电电极(Hayers 等，1985；Heiblum 和 Fischetti，1987)。

在弹道飞行中，见图 2-13，波包在空间扩展，最后在背电极中被收集形成电流，测量收集效率关于 3 电压 U_{cb} 的函数，可以直接得出电场区载流子平均自由程的信息。近来 GaAs-AlGaAs 异质结室温下的实验，测得其值为几百个埃，与上面所述的散射机制相吻合。与之密切相关的是近来关于金薄膜中隧道注入热载流子的弹道输运实验(Bell 等，1990)。

目前正在进行的对小型器件的研究中有相当一部分集中在各种结构的弹道输运上。这些结构的制备以及电控制可达 $L\sim L_{free}$ 的尺度(Kelley 和 Weisbuch，1986；Capasso，

1989)。很明显必须考虑到量子效应，而且这是微电子技术进步的一个基本要素。

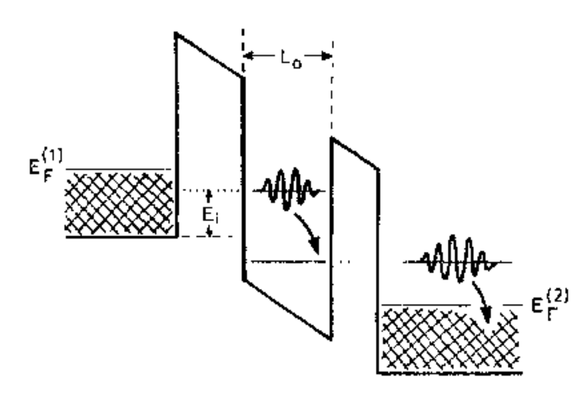


图 2.13　在带有金属接触和隧道注入的结构半导体中载流子波包的弹道输运，平均自由程和起主导作用的能量弛豫过程可以从几何结构 L_0 以及器件的电流-电压特性获得

2.3.2　声子散射

本节中，我们将仔细讨论起主导作用的载流子-声子散射。这样，读者就可以了解不同温度范围内这些机制的相对重要性。

固体中的声学波会引入应变。形变势方法的核心是式(2-31a)中电子-声子耦合项 $\mathscr{H}'$ 可以近似地由晶体中导带边的改变 δE 求出，后者是由晶体均质应变所产生，其中假设某一确定的晶包中声子模 $\boldsymbol{q}$ 造成的局域应变同 $q=0$ 模的应变相等。这种探讨的正确性在于(i)波长 $2\pi/q$ 远大于原子间距，晶体可以被处理成为连续弹性介质；(ii)载流子动能与总的能带宽度相比很小。

• p. 94 •

所有固体中都能发生形变势机制：任何有原子核和电子的系统受力时若体积改变 δV，则必会导致总能量变化 δE。能量漂移可以用下式来表达(Barden 和 Shockly，1950；Shockley，1950)：

$$\delta E = E_{\mathrm{DP}} \cdot \mathrm{div}\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) \tag{2-49}$$

很明显，只有体积变化为 $\mathrm{div}\boldsymbol{u} \sim \boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{u}$ 的纵向的声学波形变势常数 E_{DP} 才不等于 0，横向声学模(切变波)不会引起 $\boldsymbol{u}$ 的第一阶的体积改变，形变势耦合矩阵元是

$$\mathscr{H}' = E_{\mathrm{DP}}\,\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{u} = E_{\mathrm{DP}}\,q\,\frac{\hbar}{(2\rho V\hbar\,\omega_s)^{1/2}}\cdot\sqrt{N_q + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}} \tag{2-50}$$

这里 ρ 是晶体密度，$\boldsymbol{q}$ 是能量为 $\hbar\omega_s$ 的声子模，占据数为 N_q，V 是归一化体积。现在如果我们假设载流子和声子之间相互平衡，则平均自由程相对而言较容易求出。如果载流子非简并，即如果它们遵从玻尔兹曼分布，并且如果声子也处于同一温度 T 下的平衡分布，以及如果电子-声子散射可以处理为准弹性，即 $\delta E \ll kT$，我们可以得到电子的平均自由程：

$$L = 3\pi\hbar^4\ \rho v_s \cdot (4m_c^* E_{\mathrm{DP}} kT)^{-1} \tag{2-51}$$

式中 v_s 是声速，m_c^* 是载流子的有效质量，L 与载流子能量无关。对典型半导体 $m_c^* = 0.1m_0$，$E_{\mathrm{DP}}=10\mathrm{eV}$，$\rho=5\mathrm{g/cm^{-3}}$，$v_s=3\times10^5\mathrm{cm/s}$ 且 $T=300\mathrm{K}$，可得 $L=2.3\mu\mathrm{m}$。从式(2-51)可知散射时间也就是动量弛豫时间，由此推出：

$$\tau \sim E^{-\frac{1}{2}} \tag{2-52}$$

对剩余能量 $E>kT_L$，即在“热电子”区时，漂移迁移率 μ_{DP} 随着电场增加而减小。

在没有反向对称性的晶体中，也会有一个长程静电力造成的声学声子散射机制。波矢为 $\boldsymbol{q}$ 的声波将两个子晶格移动了不同的距离从而感生出了宏观电偶极矩 $\boldsymbol{P}$，该电偶极矩转而产生了一个电场(压电效应)(见 2.2.2 节)：

$$E = -(q_{\mathrm{pe}}/\varepsilon_0)\cdot\mathrm{div}\,\boldsymbol{u} \tag{2-53}$$

其中，q_{pe} 是压电常数(Landolt-Bornstein，1982)，这个场的静电能密度代表了载流子能量

的改变

$$\mathscr{H}' = \delta E = (e \cdot e_{14}/\varepsilon_0 q) \cdot \mathrm{div}\boldsymbol{u} = (e \cdot e_{14}/\varepsilon_0 q)\sqrt{kT_L/2 \cdot V \cdot \boldsymbol{v}_s} \qquad (2\text{-}54)$$

这里 e_{14} 是闪锌矿对称性的压电张量的相应分量，它把外加机械应力和引起的介电极化联系起来。

两个矩阵元[式(2-50)和(2-54)]相对晶格波 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t)$ 的相位不同，相差 $\pi/2$。这就使得当它们耦合于同一声子模时两个散射机制间会发生干涉(Rode，1975)。

· p. 95 ·

值得注意，因为动力学的原因，对于载流子和声学声子相互作用，存在一个阈值能量。二次电子色散关系 $E(\boldsymbol{k})$ 和声子线性色散关系只有满足条件

$$E > E_{\mathrm{MIN}} = m^* \cdot \boldsymbol{v}_s^2/2 \approx 5\mu\mathrm{eV} \qquad (2\text{-}55)$$

时才有两个交点。

光学声子模，即在每个晶胞中相对位移很大的晶格振动，产生了两类同样的相互作用势。短程效应被称为光学形变势散射，长程静电部分是极化光学(或 Frohlich)散射。因为光学声子能一般很大，$\hbar\omega_{\mathrm{LO}} \sim 20$—50meV，而且耦合也较强。如果载流子的动能大于 $\hbar\omega_{\mathrm{LO}}$，那么这两个过程提供了载流子能量弛豫的高效机制。实际上，所有的单一能量载流子注入的光学和输运实验都表明光学声子发射有特征的阀值(Tsui，1974；Heiblum 和 Fischetti，1987；Becker 等，1986)。

极化光学声子和电子的强耦合又称为极化子问题，需要一阶以上的微扰理论才能处理(Feynman，1972；Derreese，1976)。相互作用算子的矩阵元为

$$\mathscr{H}' = e \cdot \sqrt{\frac{\hbar\,\omega_{\mathrm{LO}} \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{2 \cdot V \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_\infty}} \cdot (1/q) \cdot \sqrt{N_q + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}} \qquad (2\text{-}56)$$

它在载流子动量变化较小时成立。因为能量传输 $\Delta E = \hbar\omega_{\mathrm{LO}}$ 总是较大(在所有的实际条件下 $\Delta E > kT$)。低温的情况下，不能定义式(2-49)意义上的动量弛豫时间。若 T 与德拜温度接近或大于它，对一般半导体来说，Debye 温度约为 400—800K，那么两种高开启能量的光学声子耦合机制将会对总迁移率曲线 $\mu(T)$ 起主要作用。

某些情况下，形变势和极化散射的耦合常数可以从各种各样不同的实验中经验地确定并且已得到相互间的印证。这些实验包括有定量迁移率曲线 $\mu(T)$ 的电输运(Rode，1975)；机械应力隧穿谱的几种光谱方法(Tsui，1974)，以及具有与电子－声子矩阵元有关的绝对截面的自由载流子散射和非弹性光散射(Raman 和 Brillouin 散射)(Grinsditch 等，1979)。

尽管有大量独立的实验，但在确定某种耦合参数的绝对值上仍有很多不清楚的地方，即使很基本的量，如一般半导体中导带、价带的形变势常数 E_{DP}，都只有一个中等精度的值。Price 讨论了 GaAs 的例子(1985)。

2.3.3 载流子-载流子散射

由于其它电子的存在，导致 $V_c(\boldsymbol{r})$ 的变化，从而发生电子散射，它与声子散射的性质不同。后一个过程使非局域化的电子态与均匀分布于整个晶体中的晶格振动相耦合，并且所有晶胞中都同时有电子和离子间的较弱的相互作用发生。前一个过程，即可动载流子间

(电子、空穴或二者兼有)的相互作用依赖于两个散射子之间距离的倒数,因而可能是完全非弹性的。所以,用微扰方法描述载流子间的库仑散射比较困难。

• p. 96 •

根据容易处理的二体问题的一个标准的方法是将它看成相对坐标系中的简单二元碰撞过程。任何时候只有一个最近邻的包括在内。显然,这个方法过高估计了总散射率,高阶效应如碰撞时第三个散射子的存在,以及可动载流子的等离子屏蔽效应,还有与集合电子运动(等离子)的耦合都不计入。但是,所有用这个近似图像的实际应用,至少在已探讨的某些情况下都与实验相符(Fermi,1948;Appel,1961;Platzman 和 Wolff,1973)。

在 e-h 散射情况中,这个问题与 e-h 对(或"激子")连续态谱(见前 2.2.3)密切相关。为了简单起见,输运理论通常特别从平面波开始,然后用微扰方法进行处理。为了计算散射率,用 Born 近似求出真实空间中两个载流子间的屏蔽库仑相互作用 $V(\boldsymbol{r})$。初始波矢为 $\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2$,终态波矢为 $\boldsymbol{k}_1',\boldsymbol{k}_2'$ 的两粒子碰撞速率可用下面的矩阵元表示(Schiff,1966):

$$\langle \boldsymbol{k}_1'\boldsymbol{k}_2' | e \cdot V(r) | \boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2 \rangle = \frac{1}{V^2}\iint \exp[-i(k_1'r_1 + k_2'r_2)] \cdot \frac{e^2\exp(-|r_1 - r_2|/\lambda)}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon|r_1 - r_2|}\exp[-i(k_1r_1 + k_2r_2)]\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \tag{2-57}$$

这个表达式对抛物线能带结构(即有效质量近似)里的两电子是有效的,但由于使用了静电屏蔽,它只适用于中等高的能量。式(2-57)的碰撞速率只依赖于两散射子之间 $\boldsymbol{k}$ 矢量的差。通常将两体坐标 $\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2$ 和 $\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2,\boldsymbol{k}_1',\boldsymbol{k}_2'$ 转化为质心参考系,可以把表达式简化成

$$\langle \boldsymbol{k}_1'\boldsymbol{k}_2' | eV(r) | \boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2 \rangle = \frac{e^2}{\varepsilon \cdot V} \cdot \frac{1}{|\boldsymbol{k}_{12}' - \boldsymbol{k}_{12}|^2 + \lambda^{-2}} \tag{2-58}$$

现在将证明前面的问题和质量为 μ(约化质量)的粒子与固定基本电荷的碰撞即已知的 Rutherford 散射是等价的(Blatt,1968)。从这个结构下有名的散射截面出发,我们能很容易得出相对动量和能量弛豫的速率(Landau,1936)。对于不可分辨的两个粒子的情况(两个电子或两个空穴碰撞),碰撞速率会由于终态的干涉项而必须稍作修改。

由式(2-58)确立的散射速率在两个极限情况下曾进行详细求值:

(a) 一个"热"载流子和给定密度为 n 的"冷"平衡载流子海作用(Larkin,1960)。

(b) 初始单一能量的载流子分布向平衡弛豫(Hearn,1980;Yoffa,1980;Asche 和 Sarbej;1984)。

(a) 情况下,能量弛豫速率为

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = -\frac{n \cdot e^4}{4\pi\varepsilon^2\sqrt{2m^*E}} \cdot \mathscr{L}(E,\lambda) \tag{2-59}$$

• p. 97 •

其中,n 是载流子浓度,ε 是静电介电常数,m^* 是载流子有效质量,E 是入射载流子的即时动能,假定该动能远大于热能 kT。$\mathscr{L}(E,\lambda)$是弱能量相关和密度相关函数,它计及了屏蔽。对低密度和实际感兴趣的密度范围($n\sim10^{14}-10^{17}\mathrm{cm}^{-3}$)得到 $\mathscr{L}\approx1$。从式(2-58)我们可得到相对动量损失,即质心坐标系的动量损失的弛豫率 τ^{-1}:

$$\tau_m^{-1} = -\frac{n \cdot e^4}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi(\varepsilon \cdot \varepsilon_0)^2\sqrt{m_r^*}E^{3/2}} \cdot \mathscr{L}(E,\lambda) \tag{2-60}$$

取 $\epsilon=10$，$E=100\text{meV}$，$m^*=0.1m_0$，在 $n=10^{17}\text{cm}^{-3}$时，我们求得 $\tau\sim100\text{ps}$。

只有几个直接的实验证据核对了这个描述的有效性。输运系数已经用明确地包括 e-e 散射的 BTE 计算得到(Wingreen 等，1986)。人们对金属中快速电子的阻止功率和电子通过薄半导体晶体的非弹性透射(如在电子透射显微镜)进行了测量并与这里讨论的速率做了比较(Elkomoss 和 Pape，1982)。推导式(2-58)的方法忽略了所有载流子的集合运动(等离子和声子/等离子耦合模)，而它们作为一个整体，是动量和能量弛豫的有效散射子(Petersen 和 Layon，1990)。另一方面，这个模型只计入了最近邻散射子(最强非弹性)，而忽略了其它电子的屏蔽影响，使散射速率减小。最后，电子和空穴的对相关性完全没有被考虑。所有三个效应对终态速率的影响各不相同。为了理解光激发半导体中载流子-载流子散射过程，例如，在超快速载流子动力学上，显然，还必须进行更定量的研究(见下)。

2.4 非线性光学和强场输运

在小驱动场极限条件下，$E\to0$，观察发现所有输运和光学性质都与 E 无关。已经证明这种"线性响应"行为遵从非常基本的理论(Kubo，1957)。如考虑 2.3 节讨论的普遍存在的散射机制，半导体中"小"电场范围从液氦温度低掺杂下～V/cm 扩展至室温下的 kV/cm。如果驱动场不是很小，而且大小与决定系统基态性质的内部晶体电场 10^8V/cm 的量级可比，此时非线性响应就会发生。

初看起来，令人吃惊的是，即便在高场条件下，金属通常也不表现出偏离欧姆定律。典型金属中有大量的载流子(室温下，费米能级 E_F 附近，在 $dE=kT$ 的能量范围内有 $D(E)\cdot dE\sim10^{23}\text{cm}^{-3}$电子态)，它们导致了一个重要的结论：载流子集合的剩余动能与晶格紧耦合，这就阻碍了电子变得"热"，即使在高达 10^{10}A/cm^2 的电流密度水平下也是如此。这么高的电流密度在良导体如 Cu 或 Au 中对应的驱动场为～10^4V/cm(Schoen-Lein 等，1988；Heinrich 和 Janstch，1976)。

• p. 98 •

另一方面，半导体中一般只有较低的活性载流子密度。用合适的杂质掺杂，载流子密度可以控制在 $n_r=10^{15}$-10^{18}cm^{-3}范围内，即比金属小 5 到 8 个数量级。动量和能量的耗散必然通过这种"稀薄"载流子来完成。一定电流密度下的平均载流子速度(以及载流子动能 E_{kin})在同样因子下也要高一些。这个事实可以用来解释为什么在半导体中从低温下中等大小的电场 V/cm 到室温下 kV/cm 范围内都能很容易地观察到"热载流子"现象(Shockley，1950；Conwell，1967；Hess，1980；Weisouch，1986)。

如果在固定的驱动场强下也做一个同样的比较，我们发现声子系统的作用类似于一个"瓶颈"：金属中，所有～10^{23}cm^{-3}电子把能量传给晶格产生焦耳热，从而在静态情形下必须通过声子输运把热量通过晶体边界传入热浴。在这些条件下，声子散射控制了非线性效果。在半导体里，同样电场下，晶格振动模只带走很少的能量，而只有载流子才能决定非线性性质。但是在极低温下，在毫 K 温度范围内，在金属中也可观察到热电子效应(Roukes 等，1985)。

要对非线性输运做更详细的讨论，就需把分布函数 f_e，f_h 用以驱动场作为小参数的幂级数展开，这个步骤对包括声学声子在内的一般散射机制已证明是合适的。但如果只有

一种高度非弹性过程存在，如光学声子散射（见上 2.3.3），这个概念将不适用（Peierls，1955）。任意的小电场都可使系统进入 $E_{kin}>\hbar\omega_{LO}$ 的非线性区。这个阈值标志了声子发射的开始，即“极化剥离过程”（Feynman，1972）。

对非共振条件下也就是光谱中的透明部分，非线性光学性质的处理也始于一个类似的展开：感应响应 $\boldsymbol{P}$ 写成驱动场的幂级数（Bloembergein，1962）。用系数 $\chi^{(1)}$，$\chi^{(2)}$ 等描述非线性光学性质，成功地转变成大量实际应用中的概念（Yariv，1982；Levensohn，1982）。

在共振条件下，即驱动频率位于或高于基本禁带所对应的频率，情况就复杂了。人们对它的理解很有限。一个例子是直接禁带半导体的带边谱，它依赖于激发的程度。电子-空穴对或声子的存在强烈影响 $\chi(\varepsilon)$ 在 $\hbar\omega_g$ 处及其附近的线型。光或热的吸收以及杂质和缺陷的存在改变了能谱 $E_n(\boldsymbol{k})$，也改变了晶体中的电子态的占据数并且改变了它的光学性质，特别是低于 E_G 时。

一些光耦合态可以被激励入更高的占据率甚至于发生饱和，极化率的级数展开也变得可疑了。人们开始用从头计算处理这种情况，这些处理与前述的强场致输运现象密切相关（Haug，1988；Combescot，1988；Zimmermann，1990）。

· p. 99 ·

现在有一个特殊的问题，这就是要把波动力学的要素，（诸如：电子波函数的相位）包含到局域分布函数 $f_e(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})$ 和 $f_h(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})$ 的描述中（见 2.3）。Wigner 引入了这些函数的一般扩展形式：

$$f_W(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\pi}\int\psi^*\left(\boldsymbol{r} - \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\psi\left(\boldsymbol{r} + \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\cdot\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R})\mathrm{d}^3\boldsymbol{R} \qquad (2\text{-}61)$$

其中，$\psi(\boldsymbol{r})$ 是讨论中的粒子波函数。所谓 Wigner 相空间分布函数 f_W 对 $\boldsymbol{k}$ 积分得 $|\psi|^2$，对 $\boldsymbol{r}$ 积分得 $|\varphi(\boldsymbol{k})|^2$。它满足了粒子（电子、空穴）的某种波动性质。但因为它一般是非负的，所以只能将其理解为局域几率（Wigner，1932）。

2.2 节中描述的单粒子近似很适用于静态屏蔽，但不适用于微扰势 φ_{ext} 在空间有过分突变的情况。对密度 $n_c \sim a_B^{*-3}$ 时，e-h 对相互作用的屏蔽长度具有 a_B^* 的量级。在这个中等密度区需要更精细的屏蔽处理。Hartree-Fock 自洽场方程的扩展形式从一开始就计入屏蔽，而且还包括了电子-空穴对等离子体对某一给定载流子的响应。这个载流子可以是静止的，也可以是在频率为 ω 的外界微扰 φ_{ext} 下运动的（Collet，1989）。该处理方法由 Lindhard 给出，它只考虑了载流子周围的感应屏蔽电荷的贡献，这些贡献在总外场 $\varphi_{tot}=\varphi_{ext}+\varphi_{ind}$ 中是线性的。假设等离子体处于费米函数 f_e，f_h 描述的平衡状态，应用一阶时间微扰理论，将得到如下形式的介电函数（Wooten，1972）：

$$\varepsilon(\omega,\boldsymbol{q}) = 1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2}\cdot\frac{1}{V}\sum_{k}\frac{f_0(\boldsymbol{k}) - f_0(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})}{E(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}) - E(\boldsymbol{k}) - \hbar\omega + i\hbar\eta} \qquad (2\text{-}62)$$

其中，ω 是外加微扰的频率，$\boldsymbol{q}$ 是波矢，求和遍及所有占据的无扰动系统单电子能级 $E(\boldsymbol{k})$，f_0 是温度 T 下的平衡分布函数。推导中假设了静态微扰，并且当 $q\to 0$ 时与 2.2 节中的 Thomas-Fermi 屏蔽一致。

从式（2-62）得到一个直接结论是长程条件下 e-h 等离子体中一个点电荷的屏蔽库仑势有特征空间振动波，其波长为 $\lambda\sim\pi/k_F$（Friedel，1958）。对屏蔽的处理除所谓随机相近似（RPA）方法之外，也有把分布函数 f_e，f_h 作为动态变量处理的。有一个自洽过程，引入

了动态屏蔽介电函数的概念(Schafer,1988;Haug,1988;Hu 等, 1989)。

2.4.1 远离平衡的载流子分布

用短脉冲光激发将 e-h 对注入半导体,可以造成远高于平衡的分布。如果已知能带结构 $E(\boldsymbol{k})$和相应的联合态密度,则初始分布可以从光脉冲谱中直接得到。

• p. 100 •

在直接禁带材料中如果 $E_G=1.5\text{eV}$,$m_e^*=0.1m_0$,$m_h^*=0.5m_0$,并且光脉冲中心能为 2eV,宽度为 100fs,则联合态密度 $D_{e-h}\sim10^{20}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$。当吸收系数为 $5\times10^4\text{cm}^{-1}$,那么产生的每 J/cm^2 激发能,电子分布将为 $f_e\sim0.05$,空穴分布 $f_h\sim0.01$。当 n_e 达 10^{17}cm^{-3} 时,因泡利不相容原理导致此时带间跃迁饱和,即所谓跃迁的"漂白"和"阻止"。近来已在一系列精心设计的实验中发现(Chemla 和 Miller,1985;Onder 等, 1985;Knox 等, 1988 a,b)。

光激发非平衡对分布在 $10^{15}\sim10^{18}\text{cm}^{-3}$密度范围内的弛豫行为目前还不清楚(Kash 等, 1989;Petersen 等, 1990)。强库仑散射导致能量分布宽度的扩展特别快速,即使密度低到只有 10^{16}cm^{-3}。对于上述参数,相对能量传递增长速率具有 1eV/ps 量级。速率大小近似与分布的初始剩余能 $\text{d}E$ 相当(Böhne 等, 1990)。

在一定条件下,强场输运也会使分布远离平衡,对能带结构中次极小进行选择性注入(Gunn 效应),电声子耦合或带间 Auger 过程等的阈值会引起类似弛豫行为的峰值载流子分布。

定性地说,无论是用快速电场脉冲,还是用大的密度梯度光注入,只要当载流子分布快速变化时,就会发生新现象:$\boldsymbol{k}$ 空间各向异性导致了能量和动量弛豫时间常数也不同,又叫做"过冲"(Seeger,1985)。

2.4.2 超短时间尺度载流子动力学

在锁模染料激光器设计上的最新进展中,大大扩展了可用的脉冲宽度的范围。宽度小于 10fs 的超短激光脉冲已经面世(Becker 等, 1989),并且光谱的时间分辨达 100fs 的使用已常规化。这个突破源于下面几个方面。第一是对激光器共振腔里的补偿进行色散优化;第二是对饱和吸收器中的自发相位调制的理解加深了;第三是出现了较短脉冲的"白色"连续光。这些进步使得直接在时间分辨率高达几个毫微微秒的时域内研究载流子动力学成为可能。它所对应的频率带宽大于≈1000THz。在毫微微秒光脉冲发明前,这个频率范围是无法直接获得的;线束缚电子线路可将频率扩展到将近 10GHz。它的极限是几何上的实际限制和小尺度器件中不可避免的电容效应造成的(Kelley 和 Weisbuch,1986)。

同时,大量的经典实验技术(如非线性光传输、反射和发射谱)也用了超短光脉冲来实现,并已用于半导体和金属(Grischkowsk,1985;Lin 等, 1988;Schoenlein 等, 1987, 1988)。人们第一次直接观察到了载流子系统的动力学,有关的散射速率也可从时间分辨谱中得到(Haight 和 Siberman,1989;Cho 等, 1990)。

• p. 101 •

通过一系列 $\hbar\omega<E_G$ 的光学(AC)Stark 效应的实验已得到了驱动光场和光耦合电子-空穴对的相干特性(Froehlich 等, 1985;Mysyrowicz 等, 1986)。近来在理论上研究了共

振效应、能级漂移和极化选择定，并经过了详细的讨论(Joffre 等，1989；Schmitt-Rink，1990)。

在研究载流子动力学时，电子态的横向和纵向弛豫时间的概念是一个通用准则。这个概念始于孤立的两能级系统(自旋，原子)与外驱动场的相互作用(Bloenbergen，1962)，但如果要将其应用于致密原子集合(如固体)以及它与光的共振相互作用，还须加以修改。因此需要一个前后连贯一致的描述，既包括对晶态固体的宏观电动力学的响应，也包括在原子尺度上正确的量子力学的"两能级"行为。

一种方法是从 Maxwell Bloch 方程开始，引入合适的电子-空穴对变量来描述半导体中相干脉冲的传播和共振 $\hbar\omega > E_G$ 的衰减(Stahl and Balslev，1986)。创造"光学耦合态"一词是用以强调与原子物理的类比，但迄今为止，大部分实验观察仍只是用孤立的两能级原子的语言，借助于唯象的纵向、横向弛豫时间来解释(Oudar 等，1985；Haug，1988)。

在共振情形下，即 $\hbar\omega > E_G$，每光子模占据数 $N_{PHOTON} \gg 1$ 的强相干光脉冲产生了初始电子-空穴对极化 P_{eh}(见 2.2)，并具有良好的瞬态和空间相干性。在 P_{eh} 建立中和建立后，驱动场和感应极化之间的相位相关性逐渐因载流子动量散射而弛豫。目前这种从相干对态到 e-h 等离子体中载流子"随机运动"的转变仍未被研究透彻。前一部分与弹道输运和特殊效应如光子回波、光学章动和光致禁带等有关，后一种情况的特征是传统的电荷输运，没有载流子间的相位相关。

2.5 结　论

作结论时有一点值得注意，这就是本文中讨论的概念都是从针对理想的体晶体固体理论中得到的。如果把它们应用于半导体，特别是具有亚观尺度的微结构，则需注意修正。为了简单起见，作了一些假设，因而不能代表实际的实验条件。

现在，小半导体结构中的非线性电输运的观点及其在超短时间尺度上的光学性质还未完全一致。单电子弹道输运概念和相干电子-空穴对两者之间关系密切，但表达它们的形式却大不相同。在这些方面仍有大量的工作要做。确切地说，这个领域极不成熟。

2.6 参考文献

Abstreiter, G. (1984), in: *Advances in Solid State Physics Vol. 24:* Grosse, P. (Ed.). Braunschweig: Vieweg.

Abstreiter, G., Cardona, M., Pinczuk, A. (1984), in: *Topics in Applied Physics Vol. 54.* Berlin, Springer Verlag, p. 5.

Anderson, P. W. (1963), *Concepts in Solids.* Reading: Benjamin, Ch. 2.

Appel, J. (1961), *Phys. Rev. 122,* 1760.

Appel, J., Overhauser, A. W. (1982), *Phys. Rev. B26,* 507.

Asche, M., Sarbej, O. G. (1984), *Phys. Stat. Sol. (b) 126,* 607.

Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. (1976), *Solid State Physics.* Philadelphia: Holt, Rinehart and Winston, Chs. 22 and 23.

Auston, D. H., Shank, C. V. (1974), *Phys. Rev. Lett. 32,* 1120.

Auston, D. H., Cheung, K. P., Valdmanis, J. A., Kleinman, D. A. (1984), *Phys. Rev. Lett. 53,* 1555.

Bardeen, J., Shockley, W. (1950), *Phys. Rev. 80,* 72.

Barker, J. R. (1980), in: *Physics of Nonlinear Transport in Semiconductors, NASI Series B Vol. 52.* New York: Plenum Press, p. 126.

Bassani, F., Pastori Paravicini, G. (1975), *Electronic States and Optical Transitions in Solids.* Oxford: Pergamon Press, Chs. 1 and 5.

Bastard, G. (1988), *Wave Mechanics applied to Semiconductor Heterostructures.* Paris: Les Editions de Physique.

Becker, P. C., Fragnito, H. L., Brito Cruz, C. H., Fork, R. L., Cunningham, J. E., Henry, J. E., Shank, C. V. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61,* 1647.

Becker, W., Gerlach, B., Hornung, T., Ulbrich, R. G. (1986), in: *Proc. 18th Int. Conf. Physics of Semiconductors, Stockholm, 1986:* Engstrom, O. (Ed.). Singapore: World Science Publishers, p. 1713.

Beenacker, C. W. J., van Houten, H. (1988). *Phys. Rev. Lett. 60,* 2406.

Bell, L. D., Hecht, M. H., Kaiser, W. J., Davis, L. C. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64,* 2679.

Blakemore, J. (1974), *Solid State Physics.* Philadelphia: Saunders, Ch. 4.

Blakemore, J. (1982), *J. Appl. Phys. 53,* R123.

Blatt, F. J. (1968), *Physics of Electronic Conduction in Solids.* New York: McGraw-Hill.

Bloembergen, N. (1962), *Nonlinear Optics.* New York: Benjamin.

Böhne, G., Sure, T., Ulbrich, R. G., Schaefer, W. (1990), *Phys. Rev. B41,* 7549.

Buettiker, M. (1988), *Phys. Rev. B38,* 9375.

Capasso, F. (1989), in: *Physics of Quantum Electron Devices (Springer Series in Electronics and Photonics Vol. 28).* Berlin: Springer, Ch. 1.

Cardona, M. (1969), in: *Optical Properties of Solids:* Nudelman, S., Mitra, S. S. (Eds.). New York: Plenum, Ch. 6.

Cardona, M., Christensen, N. E., Fasol, G. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56,* 2831.

Chapman, S., Cowling, T. G. (1939), *Mathematical Theory of Non-Uniform Gases.* London: Cambridge University Press.

Chemla, D., Miller, D. A. B. (1985), *J. Opt. Soc. Am. B2,* 1155.

Cho, K. (1979), *Excitons,* in: *Springer Topics in Current Physics Vol. 14.* Berlin: Springer.

Cho, G. C., Kuett, W., Kurz, H. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65,* 764.

Cohen, M. L., Chelikowski, J. R. (1988), *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors.* Berlin: Springer, Ch. 1.

Collet, J. H. (1989), *Phys. Rev. B39,* 7659.

Combescot, M. (1988), *Solid State Electron. 31,* 657.

Combescot, M., Bok, J. (1983), in: *Cohesive Properties of Semiconductors under Laser Irradiation, NATO ASI series Vol. E69.* The Hague: Nijhoff Publishers, p. 289.

Comte, C., Nozieres, P. (1982), *J. Physique 43,* 1069.

Conwell, E. M. (1967), *High Field Transport in Semiconductors.* New York: Academic Press, Ch. III.

Debye, P., Hückel, E. (1923), *Phys. Z. 24, 185;* ibid. 305.

Devreese, J. T., Evrard, R. (1976), in: *Linear and Nonlinear Electronic Transport in Solids:* Devreese, J. T., van Doren, V. E. (Eds.). New York: Plenum Press, p. 91.

Dimmock, J. O. (1967), in: *Semiconductors and Semimetals Vol. 3:* Willardson, R. K., Beer, A. C. (Eds.). New York: Academic Press, Ch. 5.

Dingle, R. (1975), in: *Advances in Solid State Physics Vol. 15:* Queisser, H. J. (Ed.). Braunschweig: Vieweg, p. 21.

Dingle, R., Störmer, H. L., Gossard, A. C., Wiegmann, W. (1979), *Appl. Phys. Lett. 3,* 665.

Dow, J. (1976), in: *New Developments in the Optical Properties of Solids:* Seraphin, B. (Ed.). Amsterdam, North Holland, Ch. 2.

Elkomoss, S. G., Pape, A. (1982), *Phys. Rev. B26,* 6739.

Elliott, R. J. (1957), *Phys. Rev. 108,* 1384.

Elliott, R. J. (1963), in: *Polarons and Excitons:* Kuper, C. G., Whitfield, G. D. (Eds.). Edinburgh: Oliver and Boyd, p. 269.

Esaki, L. (1983), in: *Recent Topics in Semiconductor Physics:* Kamimura, H., Toyozawa, Y. (Eds.). Singapore: World Scientific.

Fattinger, Ch., Grischkowsky, D. (1989), *Appl. Phys. Lett. 54,* 490.

Fermi, E. (1940), *Phys. Rev. 57,* 485.

Feynman, R. P. (1972), *Statistical Mechanics.* Reading: Benjamin, Ch. 2.

Friedel, J. (1958), *Nuovo Cimento Suppl. 7,* 287.

Froehlich, D., Noethe, A., Reimann, K. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55,* 1335.

Grimsditch, M. H., Olego, D., Cardona, M. (1979), *Phys. Rev. B20,* 1758.

Grischkowsky, D. R. (1985), *J. Opt. Soc. B 2*, 582 and references therein.
Haight, R., Silberman, J. A. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 815.
Haken, H. (1973), *Quantum Field Theory of Solids.* Stuttgart: Teubner, Ch. 2.
Hanke, W. (1978), in: *Advances in Solid State Physics Vol. 19.* Braunschweig: Vieweg, p. 43.
Harrison, W. A. (1980), *Electronic Structure and the Properties of Solids.* San Francisco: W. H. Freeman, Ch. 9.
Haug, H. (1985), *J. Lumin. 30*, 171.
Haug, H. (1988), in: *Optical Nonlinearities and Instabilities in Semiconductors:* Haug, H. (Ed.). New York: Academic Press, Ch. 3.
Haug, H., Schmitt-Link, S. (1985), *J. Opt. Soc. Am. B2*, 1135.
Hayes, J. R., Levi, A. F. J., Wiegmann, W. (1985), *Phys. Rev. Lett. 54*, 1570.
Hearn, C. J. (1980), in: *Physics of Nonlinear Transport in Semiconductors, NASI Series B Vol. 52.* New York: Plenum Press, p. 153.
Heiblum, M., Fischetti, M. V. (1987), in: *Physics of Quantum Electron Devices (Springer Series in Electronics and Photonics Vol. 28).* Berlin: Springer.
Heinrich, H., Jantsch, W. (1976), *Phys. Letters 57A*, 485.
Henry, C. H., Nassau, K. (1970), *Phys. Rev. B1*, 1628.
Hermann, C., Weisbuch, C. (1977), *Phys. Rev. B15*, 823.
Hess, K. (1980), in: *Physics of Nonlinear Transport in Semiconductors, NASI Series B Vol. 52.* New York: Plenum Press, p. 32.
Hopfield, J. J. (1969), *Phys. Rev. 182*, 945.
Hu, Ben Yu-Kuang, Sarker, Sanjoy K., Wilkins, John W. (1989), *Phys. Rev. B39*, 8468.
Hwang, C. J. (1972), *J. Appl. Phys. B6*, 1355.
Jackson, J. D. (1975), *Classical Electrodynamics.* New York: John Wiley & Sons, Ch. 7.
Joffre, M., Hulin, D., Migus, A., Combescot, M. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 74.
Kane, E. O. (1957), *J. Phys. Chem. Solids 1*, 249.
Kane, E. O. (1966), in: *Semiconductors and Semimetals Vol. 1:* Willardson, R. K., Beer, A. C. (Eds.). New York: Academic Press, p. 75.
Kash, J. A., Ulbrich, R. G., Tsang, J. C. (1989), *Solid State Electron. 32*, 1277.
Kelly, M. J., Weisbuch, C. (1986), *The Physics and Fabrication of Microstructures and Microdevices*, in: *Springer Proceedings in Physics Vol. 13.* Berlin: Springer, Part 2.
Knox, W. H., Chemla, D. S., Livescu, G. (1988a), *Solid-State Electronics 31*, 425.
Knox, W. H., Chemla, D. S., Livescu, G., Cunningham, J. E., Henry, J. E. (1988b), *Phys. Rev. Lett. 11*, 1290.
Kohl, M., Heitmann, D., Grambow, P., Ploog, K. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 2124.
Kubo, R. (1957), *J. Phys. Soc. Japan 12*, 570.
Kuhn, T., Mahler, G. (1989), *Phys. Rev. B39*, 1194.
Lampel, G. (1974), in: *Proceedings of the 12th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors.* Stuttgart: Teubner, p. 743.
Landau, L. D., Pomerantschuk, I. (1936), *Phys. Z. Sowjetunion 10*, 649.
Landau, L. D., Lifschitz, E. M. (1966), *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Vol. III.* Berlin: Akademie-Verlag, p. 122ff.
Landolt-Börnstein (1982), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III, Vols. 17a, b.* Berlin: Springer.
Larkin, A. I. (1960), *Sov. Phys. JETP 37*, 186.
Lawaetz, P. (1971), *Phys. Rev. B4*, 3760.
Levenson, M. D. (1982), *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy.* New York: Academic Press, Ch. 3.
Levinson, I. B. (1977), *Sov. Phys. Solid State 19*, 1500.
Lin, W. Z., Schoenlein, R. W., Fujimoto, J. G., Ippen, E. P. (1988), *IEEE J. Quantum Electronics 24*, 267.
Mendez, E. E., Wang, W. I. (1985), *Appl. Phys. Lett. 46*, 1159.
Mott, N. F. (1961), *Phil. Mag. 6*, 287.
Mysyrowicz, A., Gibbs, H. M., Peyghambarian, N., Masselink, W. T., Morkoc, H. (1986), in: *Ultrafast Phenomena V.* Berlin: Springer, p. 197.
Mysyrowicz, A., Hulin, D., Antonetti, A., Migus, A., Masselink, W. T., Morkoc, H. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 2748.
Nakajima, S., Toyozawa, Y., Abe, R. (1980), *The Physics of Elementary Excitations*, in: *Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 12.* Berlin: Springer, Ch. 2.
Oudar, J. L., Hulin, D., Migus, A., Antonetti, A., Alexandre, F. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55*, 2074.
Paige, E. G. S. (1964), *Prog. Semicond. 8*, 1.
Parmenter, R. H. (1955), *Phys. Rev. 100*, 573.
Peierls, R. E. (1955), *Quantum Theory of Solids.* London: Oxford University Press, Ch. 6.3.
Petersen, C. L., Lyon, S. A. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 760.
Pfeiffer, L., West, K. W., Störmer, H. L., Baldwin, K. W. (1989), *Appl. Phys. Lett. 55*, 1888.
Planel, R., Nawrocki, M., Benoit à la Guillaume, C. (1977), *Phys. Rev. B15*, 5869.
Platzman, P. M., Wolff, P. A. (1973), in: *Solid State Physics Vol. 13 (Waves and Interactions in Solid State Plasmas).* New York: Academic Press, Ch. 1.
Price, P. (1985), *Phys. Rev. B32*, 2643.
Rashba, E. I., Sturge, M. D. (1982), *Excitons.* Amsterdam: North-Holland.
Reggiani, L. (1985), *Hot-Electron Transport in Semiconductors (Springer Topics in Applied Physics Vol. 58).* Berlin: Springer, p. 66ff.
Resta, R. (1983), *Phys. Rev. B27*, 3620.
Rice, M. (1977), in: *Solid State Physics 32*, 1.
Rode, D. L. (1975), in: *Semiconductors and Semimetals Vol. 10:* Willardson, R. K., Beer, A. C. (Eds.). New York: Academic Press, Ch. 1.
Roukes, M. L., Freeman, M. R., Germain, R. S., Richardson, R. C., Ketchen, M. B. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55*, 422.

Roukes, M. L., Scherer, A., Allen jr., S. J., Craighead, A. G., Ruthen, R. M., Beebe, E. D., Harbison, J. P. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 3011.

Roukes, M. L., Scherer, A., van der Gaag, B. P. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 992.

Rühle, W. (1981), *Phys.* Rev. B22, 1255.

Schäfer, W. (1988), in: *Optical Nonlinearities and Instabilities in Semiconductors:* Haug, H. (Ed.). New York: Academic Press, Ch. 6.

Schiff, L. I. (1968), *Quantum Mechanics, 3rd Ed.* New York: McGraw-Hill, Ch. 10.

Schmitt-Rink, S. (1990), *Phys. Rev. B41*, 2247.

Schoenlein, R. W., Lin, W. Z., Fujimoto, J. G., Eesley, G. L. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 1680.

Schoenlein, R. W., Lin, W. Z., Brorson, S. D., Ippen, E. P., Fujimoto, J. G. (1988), *Solid-State Electronics 31*, 443.

Schoenlein, R. W., Fujimoto, J. G., Eesley, G. L., Capehart, T. W. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61*, 2596.

Seeger, K. (1985), *Semiconductor Physics.* Berlin: Springer, Ch. 6.

Shah, J., Pinczuk, A., Stoermer, H. L., Gossard, A. C., Wiegmann, W. (1983), *Appl. Phys. Lett. 42*, 55.

Shockley, W. (1950), *Electrons and Holes in Semiconductors.* Princeton: van Nostrand, Chs. 1 and 2.

Stahl, A., Balslev, I. (1986), *Electrodynamics of the Semiconductor Band Edge.* Berlin: Springer, Ch. 4.

Stern, F. (1963), in: *Solid State Physics Vol. 15:* Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). New York: Academic Press, p. 299.

Störmer, H. L. (1984), in: *Advances in Solid State Physics Vol. 24.* Braunschweig: Vieweg, p. 25.

Sze, S. M. (1981), *Physics of Semiconductor Devices.* New York: John Wiley & Sons, Ch. 3.

Thomas, G. A., Blount, E. I., Capizzi, M. (1979), *Phys. Rev. B19*, 702.

Tinkham, M. (1964), *Group Theory and Quantum Mechanics.* New York: McGraw-Hill.

Toyozawa, Y. (1980), in: *The Physics of Elementary Excitations (Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 12)*. Berlin: Springer, Ch. 7.

Tsui, D. C. (1974), *Phys. Rev. B10*, 5088.

Ulbrich, R. G. (1985), in: *Advances in Solid State Physics Vol. 25:* Grosse, P. (Ed.). Braunschweig: Vieweg, p. 299.

Ulbrich, R. G. (1988), in: *Optical Nonlinearities and Instabilities in Semiconductors:* Haug, H. (Ed.). New York: Academic Press, Ch. 5.

Wannier, G. H. (1937), *Phys. Rev. 52*, 191.

Weisbuch, C. (1986), *Fundamental Properties of III–V Semiconductor 2-d Quantized Structures*, in: *Semiconductors and Semimetals Vol. 24.* New York: Academic Press.

Weisbuch, C., Ulbrich, R. G. (1982), in: *Topics in Applied Physics, Vol. 51.* Berlin: Springer, Ch. 7.

Weisbuch, C., Vinter, B. (1990), *Quantum Semiconductor Structures: Fundamentals and Applications.* Boston: Academic Press.

Wigner, E. P. (1932), *Phys. Rev. 40*, 749.

Wingreen, N. S., Stanton, C. J., Wilkins, J. W. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 1084.

Wooten, F. (1972), *Optical Properties of Solids.* New York: Academic Press, Ch. 5.

Yablonovitch, E., Allara, D. L., Chang, C. C., Gmitter, T., Bright, T. B. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 249.

Yariv, A. (1982), *Quantum Electronics, 2nd Ed.* New York: Wiley, Ch. 7.

Yoffa, Ellen J. (1980), *Phys. Rev. B21*, 2415.

Zakharchenya, B. P., Meier, F. (1984), *Spin Orientation.* Amsterdam: North Holland.

Ziman, J. (1963), *Electrons and Phonons.* Oxford: Oxford University Press, Ch. 7.

Zimmermann, R. (1990), in: *Advances in Solid State Physics Vol. 30.* Braunschweig: Vieweg.

Zimmermann, R., Kilimann, K., Kraeft, W. D., Kremp, D., Roepke, G. (1978), *Phys. Stat. Sol. B90*, 175.

3 半导体中的本征点缺陷

George D. Watkins

Department of Physics, Sherman Fairchild Laboratory for Solid State Studies 161, Lehigh University, Bethlehem, PA U. S. A.

(王相生 译 甘骏人 校)

目录

符号与缩语表

a_1	分子轨道对称表示
A_1	多电子态对称表示
C_{3V}	三角晶系对称
D_{2d}	正方晶系对称
e	分子轨道的双重简并表示
e^-	电子
e_D^-	束缚于浅施主的电子
E	多电子态的双重简并表示
E_c	导带边的电子能量
E_{JT}	John-Teller 弛豫能
E_v	价带边的电子能量
$E(i/j)$	缺陷从电荷态 i 到 j 时费米能级位置
g	顺磁性缺陷的旋磁比
h^+	空穴
i	填隙(下标)
I	填隙
k_B	玻尔兹曼常量
k_Q	畸变模 Q 及力学弹性常数
s	替位(下标)
S	电子自旋
T	绝对温度(K)

t_2	分子轨道的三重简并表示
T_2	多电子态的三重简并表示
T_d	四面体对称
U	Hubbard 相关能
U_a	缺陷迁移的激活能(势垒)
V	V 族原子
V_Q	畸变模 Q 的线性 John-Teller 耦合系数
V	空位
W	缺陷形成能
ν	速率限制过程的频率
π	平行于缺陷对称轴方向的极化
ρ	电阻率
σ	垂直于缺陷的轴方向的极化
σ_e	电子俘获截面
σ_h	空穴俘获截面
τ	速率限制过程的时间常数
CC	位形坐标
DLTS	深能级瞬态电容谱
ENDOR	电子-核双共振
EPR	电子顺磁共振
LEC	静水压
LVM	局域振动模
MBE	分子束外延
ODENDOR	电子-核双共振的光学探测
ODMR	电子顺磁共振的光学探测
OMVPE	金属有机物气相外延

• p.109 •

3.1 引　　言

在这一章里,我们定义本征点缺陷为最简单的结构缺陷,它是在无杂质的晶格中,因为宿主原子的重新排列而形成的。基于这种定义,本征点缺陷可以分为三种类型:晶格空位(缺少宿主原子);填隙式(一个额外的宿主原子挤进了晶格);反位式(在 AB 型化合物晶格中,A 型原子处于 B 型原子晶格点上,或者反过来)。这些缺陷又是构成复杂结构缺陷的基本单位,如双空位、三空位、空隙、填隙对、填隙团,等等,甚至位错、晶界和外表面也可以认为是这三种基本单元的阵列所构成的。

空位、填隙和替位在一定意义上也是仅有的真正的本征点缺陷,它们具有在任何温度下一定的热力学含义的稳定浓度[如果给出生成能 W_j,缺陷 j 的相对浓度可由$\exp(-W_j/k_BT)$确定]。缺陷之间形成络合物的束缚能远远不及各个独立缺陷的形成能,因此随着络合物尺寸的增加,其热动平衡浓度将微乎其微。在材料的生长和加工过程中,络合物是可以形成和存在的,但是它们均来自非平衡过程例如本征缺陷淬火后的聚集和沉淀等。

空位和填隙的在热力学的稳定这一事实对材料的高温过程具有重要意义,因为它满足于物质输运和扩散的基本机理要求。若缺陷迁移的激活势垒为 U_0,对扩散的作用则正比于 $\exp[-(W+U_s)/k_B\mathrm{T}]$。因此,缺陷迁移势垒 U_a 和形成能 W 是我们对每一种缺陷都要建立的重要特性。

在半导体中,本征缺陷之所以有意义,还有其它许多重要原因。因为缺陷对理想晶格周期性的微扰,它的存在能在材料禁带中导入电子态。我们因此也需要了解它的电子结构——它可能存在的电子状态,周围的局域晶格弛豫,以及它们怎样影响它的光学和电子性质、它的稳定性和迁移率,以及和其它缺陷的相互作用。

因此对半导体本征缺陷的研究是一个非常丰富复杂和令人屡试不成的课题。经过多年研究,所有有关元素和化合物半导体的片断信息和线索已汇编成册,但是在许多场合下,它们也只能起线索作用,而且这些解释经常是有争议的。尽管一种意见看上去已经形成,但是我们在这些事情上的经验却要我们小心,因为它很可能是错的。最主要的问题是对正在研究的缺陷进行证实。

• p.110 •

因此对空位和填隙在过去实验中已论述过的问题是:如何产生它们并且了解那些是你正在研究的属于它们的性质。在金属中用高温下快速冷却的办法使缺陷淬火常常能取得成功,但在半导体中却总招致失败,其原因在于缺陷高的扩散迁移率和接近熔化时低浓度,以及来自周围环境无处不在或已在材料中早已存在的快速扩散的微量杂质,是它们主要决定了材料性能的变化。清洁的、明显而产生缺陷的唯一办法是在低温下高能电子辐照法(Corbett,1966)。利用这种方法,由电子和宿主原子核的 Rutherfored 碰撞所产生的简单的空位和填隙冻结在晶格内以便研究。图 3-1 是这种碰撞的情形概要。随着以后温度的升高,缺陷的一种首先变成可动态。在这个阶段,一些空位-填隙原子对会重新结合,而另外一些可动的空位或填隙原子会逃离并在晶格中扩散直至其被其它缺陷俘获形成新的成对缺陷。在更高温度阶段,那些剩余的不成对缺陷也会变成可动态并被其它缺陷所俘获。

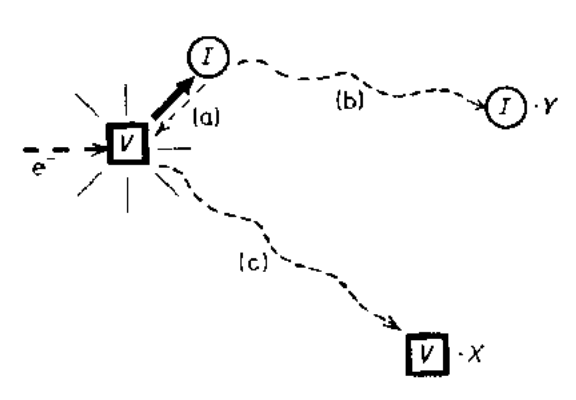


图3-1 电子辐射损伤事件。复原过程发生在(a)空位-填隙复合；(b)填隙原子迁移直至被俘获；(c)空位迁移直至被俘获

其次，验证缺陷需要在原子水平上揭示缺陷结构的实验观察技术。唯一满足这种需要的技术是磁共振技术。这些技术包括电子顺磁共振(EPR)(Watkins，1975a)，电子核双共振(ENDOR)(Ammerlaan 等，1985)和 EPR(ODMR)或 ENDOR(O-DEND)的光探测(Spalth，1986)。采用这些技术所能提供的惟一信息是和缺陷中心及周围原子核的可分辨的超精细相互作用，从而给出有关原子和它们的结构排列的详细映像。一旦缺陷被确认，与磁共振实验相结合，进行对它的光学、电学其它性质的测量，以便进一步确定其性质。

在本章中，我们计划仅仅讨论用磁共振手段已经提供比较准确确认的那些本征缺陷。在这方面，最好的资料已证明的系统莫过于硅。这里孤立的空位已被观测到，并测定了几种电荷状态的电学和扩散性质，宿主和杂质及其它缺陷相互作用也已证实。孤立的填隙尚未被直接观察到，但是它和其它缺陷相互作用的微观确认已能揭示其许多性质。这种情况下，可以用理论来填补一些重要的空白。

其次了解得比较清楚的测量是Ⅱ—Ⅵ族半导体。譬如，在 ZnSe 中，孤立的填隙和空位以及金属亚晶格上的近邻 Frenkel 对，已被确认且得到相当详尽的研究。对其它的几种Ⅱ－Ⅵ族复合物，已探测到具有类似特性的金属空位并且也发现了关于硫族空位特性的线索。

· p. 111 ·

最后，还有Ⅲ—Ⅴ族化合物，尽管反位的特性及其与其它缺陷的相互作用方面仍存在着许多分歧，但是通过磁共振研究反位的重要作用已经非常清楚了。关于空位和填隙知之更少。在 GaP 中，似乎已发现孤立的 Ga 空位。在 GaP 和 AlGaAs 中，还报道了被认为和 Ga 填隙有关的一些缺陷的磁共振现象。其它方面，没有比较准确的验证。

因此，下面我们只讨论这三类系统中我们已了解的东西，重点是已有丰富记录证明的硅和 ZnSe。以从元素的半导体硅和本质上是离子型的Ⅱ—Ⅵ族化合物半导体所获得的知识为指针，以期对磁共振研究手段不太成功的属于共价型Ⅲ—Ⅴ族化合物半导体的现象进行解释。

3.2 硅

3.2.1 缺陷的产生

在 4.2K，用 1.5—3.0MeV 的电子辐照 p 型 Si 时，出现了一个令人吃惊的结果。观察到了孤立空位的 EPR 谱，但是没有一个能同填隙原子或近 Frenkel 对联系起来。相反观测到了杂质所俘获的填隙原子的缺陷谱，其强度和孤立空位的谱强度大约为 1∶1。显然硅中的填隙原子即使在 4.2K 温度下也一定是可动的！且能迁移相当长的距离(Watkins，

1964)。在图 3-1 中，过程 a 和 b 即使在 4.2K 温度下辐照时也会发生！只有孤立的空位和被俘获的填隙原子辐照保持不变。在后面详细讨论填隙时，我们将返回到这一令人吃惊的结果。现在让我们先接收这个事实，并集中注意力去研究孤立的空位。

3.2.2 硅中的空位

3.2.2.1 电子结构

观测到的空位在禁带中呈现($V^{=}$,V^{-},V^{0},V^{+},V^{++})等五种电荷状态。其中，(V^{+}和V^{-})这两种电荷态带有奇数个电子，是顺磁性的，已被 EPR 直接识别出来(Watkins，1964)。用这两种谱作为试样，已建立了一个简单模型，该模型可对所有电荷态的电子结构作出比较详细的解释(Watkins，1975b，1986)。图示于 3-2 中。这些电子被描述为占据在较高的局域分子轨道态上。这些轨道态主要是由环绕空位的四个硅原子的断键轨道(a，b，c，d)的线性组合所形成。

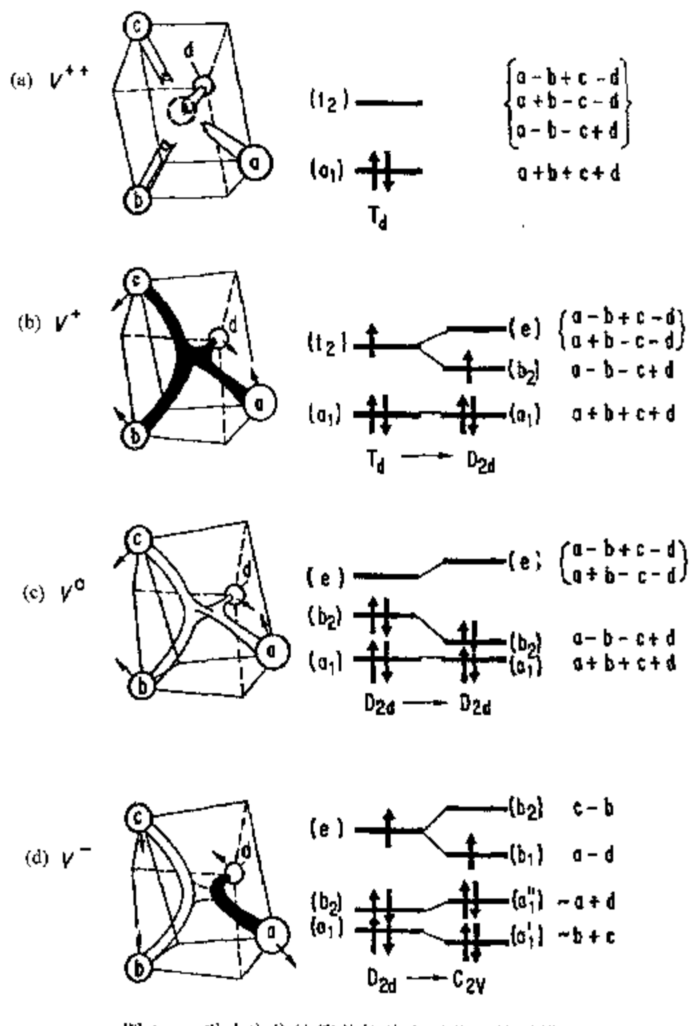


图 3-2 硅中空位的简单的单电子分子轨道模型

一个无畸变的空位不但具有完全四面体对称性 T_d，而且基本的群论观点表明也会形成单重态(a_1)和三重态(t_2)。如图所示完全成键的 a_1 态在能量上最低，原因是电子和邻近

的四个硅原子的正原子核心(晶场)间的库仑引力相互作用。对于V^{++},如图中3-2a所示,两个电子占据a_1态,成对自旋。这种缺陷是抗磁性的,EPR观察不到。

• p. 112 •

对图3-2(b)中的V^{+}态,第三个电子占据t_2轨道,由于和轨道间的简并,产生了四方John-Teller畸变(John和Teller,1937;Sturge,1967),由于原子a和b,c和d如图所示成对相互吸引降低了缺陷的总能量。正如在各个晶格点上的都可分辨的^{29}Si超精细相互作用的EPR研究所确定的那样,最终的轨道(约化D_{2d}对称的b_2)包括均匀分布在四个硅原子上的不成对电子。四方畸变已被超精细相互作用所探测到的悬挂键方向的微小倾斜和中心g值的各向异性所证实。

在图3-2(c)中,形成V^0时,下一个电子也占据了b_2轨道,成对自旋。由于增加了两个电子的能量增益,因此更进一步强化了四方John-Teller畸变。这种状态下的缺陷是抗磁的,EPR观测不到。

在图3-2(d)中,形成V^-时,第五个电子占据了简并e轨道,额外产生一个John-Teller畸变。这种畸变属于b_2对称(在D_{2d}上),伴随b和c原子更进一步的相互吸引和a和d原子稍微分离。因此,不成对电子在a原子和d原子间出现,再次同EPR结果一样。

至于$V^{=}$,由于没有ERP现象,表明它是抗磁性的,第六个原子可能成对分开而进入a-d轨道,形成电子对(这一点在图上并没有标明,但是由于至今尚没有任何关于其对称性的直接或间接证据,不能排斥这种电荷状态有完全不同的弛豫趋势)。

• p. 113 •

对于V^+和V^-这两种顺磁性电荷状态,^{29}Si的超精相互作用分析表明,大约60%～70%的波函数是由悬挂轨道产生。至于V^-,ENDOR的研究已经分辨出微弱的^{29}Si超精相互作用,邻近的硅原子位置的附加的26个非等价的壳层引起剩余的大部分波函数(Sprenger等,1983)。因此,这些状态的源于t_2轨道的真正波函数的60%～65%密度是高度局域于这些具有弱尾的悬挂轨道上,而剩余的35%～40%则由那些延伸到邻近许多壳层上的弱尾所造成。

这些简单的单电子模型的显著成就表明,促使形成平行自旋耦合(Hund的原子定律等)的电子-电子相互作用是非常小的。实际上,我们是处于强大的晶体场中。在进入下一步之前,先填满各个能级。当简并发生时,Jahn-Teller畸变的发生加入了一个新的晶体场,使电子再次去耦合。非常明显,事实就是这样。但是多年以来,理论界在这一点上,存在许多争议,没有达成一致意见(Stoneham,1975;Lannoo和Bourgoin,1981;Lannoo等,1981;Malvido和Whittem,1982;Lannoo,1983)。因此通过实验我们才能知道这种简单情况适用于Si。我们必须为其它系统中存在的种种可能性做好准备,因为我们将在Ⅱ—Ⅳ族和Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体中遇到。

3.2.2.2 晶格弛豫效应——总的思考

当诸如Jahn-Teller畸变这样的晶格弛豫在缺陷中发生时,缺陷的电学、光学特性及其稳定性就会随着受到显著影响。由于这种性质不仅仅对硅空位适用,而且对本章中讨论的大部分本征缺陷都适用,因此我们先建立一些基本概念。在图3-3中,我们给出了一个假想缺陷D的结构坐标图,该缺陷在捕获一个电子变成中性态D^0时经历了一个畸变(Q模式)。图上有三个完全能量表面,一个是对应于初态D^+,第二个位移了一个禁带宽E_g,

对应于 $D^+ + e^- + h^+$，第三个能量表面则对应于当缺陷捕获一个电子变成 $D^0 + h^+$ 态并有畸变出现。

• p. 114 •

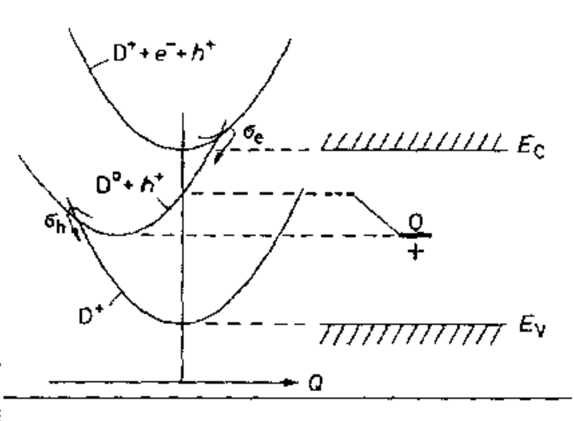


图 3-3 半导体中大晶格弛豫缺陷的结构坐标(CC)模型(Watkins,1983)

正如图上所示，在导带边测得的电子能级位置是中性电荷态 $D^0 + h^+$ 和离子状态 $D^+ + e^- + h^+$ 之间的能量差，而这两种能量的每一个都由其完全弛豫态来确定。因此，Jahn-Teller 畸变直接改变了禁带中的电子能级位置。其次，这些畸变还引起了图中垂直方向的光电离跃迁的 Stokes 位移，这个位移导致了光学的和电学的方法确定的电离能的差异(真正的电子能级位置对应于光跃迁中的零声子线)。第三，相交的能量表面为电子(σ_e)和空穴(σ_h)捕获过程提供了多声子机制，如果没有这种机制，深能级复合将变得很困难。图上也描绘了当畸变很大时，它们为电子和空穴另外提供了一条无辐射的复合路径，同时中性态靠电子和空穴的交互捕获提供了穿过禁带的"短路"。最终，载流子捕获意味着进入新的电荷态中的高振动态，而且这种冲击能可帮助缺陷越过扩散势垒，这种现象被称为复合增强迁移(Kimerling，1978；Bourgoin 和 Corbett，1978)。

3.2.2.3 空位的电子能级位置

图 3-4 总结了目前所知道的空位能级位置(Watkins，1986)。图 3-4a 中的能级代表了近来理论上对单粒子 t_2 和无畸变的中性空位的 a_1 能级的意见一致的估计(Baraff 和 Schluter，1979；Bernholc 等，1980)。这与图 3-2 中 t_2 和 a_1 轨道相一致。在图 3-4b 中，我们已计入电荷状态对单粒子中性 t_2 禁带能级位置的补偿，考虑了随着 t_2 占有能级的增加电子间的库仑排斥能。能级的间隔 U(Hubbard 相关能)，在图中大约为 0.3eV，它是在硅中通过实验发现的深能级的典型值，这一结果与关于空位的理论预计比较一致(Baraff 等，1980a)。

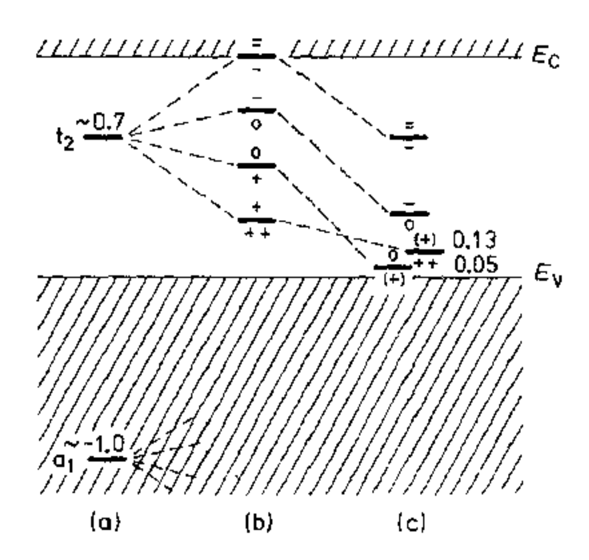


图 3-4 硅中空位的电子能级位置。(a) 无弛豫 V^0 态计算的单粒子能级；(b) 相应估计的能级位置；(c) 经过 Jahn-Teller 弛豫后的实验值(Watkins，1983)(从价带边起 E_v 起以 eV 为单位的能级位置)

在图 3-4(c)中，我们显示了经过 Jahn-Teller 畸变后的结果。由于随着逐个电子的增加，Jahn-Teller 畸变亦随之增长，从而导致各个能级在禁带中下降。第一个(0/+)和第二个(+/++)施主能级位置已被 ERP 和相关的深能级瞬态电容谱研究(DLTS)(Watkins 和 Troxell，1980；Newton 等，1983；Watkins，1986)直

接测得，并在图 3-4(c)中已指出了它们相对于价带边界的位置。

• p.115 •

我们注意一个不平常的结果：$-U$ 在顺序上它的能级是反转的(Watkins,1984)。第一个施主态(0/+)比第二个施主态(+/++)变得更深。从 $V^+\rightarrow V^0$ 过程获得的 Jahn-Teller 能显然大得足以克服电子间的库仑排斥能，因此从 $V^0\rightarrow V^+ + e^-$ 的电离能比移开第二个电子的 $V^+\rightarrow V^{++} + e^-$ 电离能要大 0.08eV(另一方面，移开第一个空穴的 $V^{++}\rightarrow V^+ + h^+$ 的电离能为 0.13eV，比移开第二个空穴的 $V^+\rightarrow V^0 + h^+$ 过程所需要的电离能 0.05eV 大)。实际上，在缺陷处两个电子或空穴间存在净的吸引力。

这种效应首先在理论上是由 Baraff 等(1979,1980a,b)针对空位提出来的，接着在实验上得以详细证实。对它的理解非常简单。在下文中我们将概述之，因为有了它和实验上的能级位置，我们就能够直接估算 Jahn-Teller 能的大小(Baraff 等,1980b)。

在图 3-2(b,c)中的 b_2 轨道上，当 $n=0,1$，或 2 个电子时，相应于电荷态(分别对 V^{++}, V^+，或 V^0 来说)的弛豫能近似为

$$E(n) = -nV_QQ + (1/2)k_QQ^2 \tag{3-1}$$

其中，V_Q 为四方畸变模式下的 b_2 轨道的线性 Jahn-Teller 耦合系数，Q 是它的幅度，k_Q 是该模型下描述原子弹性恢复力的力常数($-V_QQ$ 因而为简单独立电子模型中与占有率无关的 b_2 轨道的降低)。将(3-1)式对 Q 求极小，就可求出 Jahn-Teller 稳态能

$$E_{JT}(n) = -n^2V_Q^2/2k_Q \tag{3-2}$$

(+/++)能级比其弛豫状态下下降了 $E_{JT}(0)-E_{JT}(1)=V_Q^2/2k_Q$，而(0/+)能级也降低了 $E_{JT}(1)-E_{JT}(2)=3V_Q^2/2k_Q$。因此

$$U_{eff} = E(0/+) - E(+/++) = U - V_Q^2/k_Q \tag{3-3}$$

当 $V_Q^2/k_Q>U$ 时其值为负，这个判断标准原先是由 Anderson(1975)提出来的。

设 U_{eff} 等于实验值-0.08eV 且 $U=-0.3$eV 时，由(3-3)式可求得 $V_Q^2/k_Q=\sim 0.38$ eV。由方程(3-2)V^+和 V^0 的 Jahn-Teller 弛豫能分别变为～0.19eV 和 0.76eV。因此图 3-2中的 Jahn-Teller 畸变并不是描述电子结构精细特征的最好手段，Jahn-Teller 畸变大得可与禁带相比，这也会对电子能级位置造成严重影响。我们以后会看到它对空位的扩散迁移率具有重要作用。

目前还没有得到受主能级(−/0)和(=/−)位置的任何信息。测量 n 型材料中和它们相关的 DLTS 能级的失败已表明它们一定在导带边下大约 0.17eV(Troxell,1979)。

3.2.2.4 空位扩散的激活能

随着温度的升高，空位的 EPR 谱消失而大批的新谱出现，这被认为是由于空位和杂质成对分开的结果。因此退火是空位远距离迁移的结果。对 EPR 和 DLTS 的动力学的详细研究得出以下结果：

在低阻 n 型硅中，空位呈现 $V^=$ 电荷态，其激活能为 0.18±0.02eV(Watkins,1975b)。在低阻 p 型材料中，空位以 V^{++} 状态存在，其激活能为 0.32±0.02eV(Watkins 等,1979)。DLTS 研究中，在反偏时发现退火过程的激活能为 0.45±0.04eV，可能是 V^0 态的性质(Watkins 等,1979)。

• p.116 •

表 3-1 给出上述结果。对于熔点为 1450℃，自扩散激活能约为 4～5eV 的材料，其空位迁移具有如此低的激活能实在让人感到惊奇。逻辑结论是扩散能 $W+U_a$ 的主要部分一定是形成能 W，但是这同高温扩散实验中 W 和 U_a 能量上相差不多的传统解释发生了矛盾(Tan 和 Gosele，1985)。最近，从头计算局域密度得出空位的形成能实际约为 4eV(Car 等，1985；Bar Yam 和 Joannopoulos，1985)，而且同样复杂的高温量子分子动力学计算结果与低大约 0.4eV 的势垒相匹配(Smargiassi 和 Car，1990)。在此时看来似乎需要用这些数值对高温扩散测量进行重新解释。

表 3-1 硅空位的迁移激活能

传导类型	电荷态	U_a(eV)
Low Q n-type	$V^{=}$	0.18±0.02
High Q p-type(reverse bias)	V^{0}	0.45±0.04
Low Q p-type	V^{++}	0.32±0.02

在有少子注入或光激发的条件下，在温度远低于热激扩散需要的温度下，空位仍可在晶格中移动，这一点已被确认。对 n 型和 p 型硅已作出的详细研究清楚揭示了在这种条件下，在 4.2K 温度时无热(没有热激发)的迁移存在，这些研究也被用来估算该过程的效率(Watkins 等，1983；Watkins，1986)。正如图 3-3 和 3.2.2.2 节中所指出，Jahn-Teller 畸变为该过程提供了一种自然机制，在该过程中，与载流子俘获和“垂直”光激发相关的能量集中在局域晶格振动上，这种局域振动能帮助缺陷克服其迁移势垒。对空位来说，估计它的 Jahn-Teller 能大于较小的扩散势垒，因此并不需要额外的热能，因此该过程是无热的。

3.2.2.5 空位和其它缺陷的相互作用

图 3-5 说明了在空位退火时已被证实的一些简单空位缺陷对。图 3-5 的(a)和(b)表明空位在替位 Ge 旁边被俘获。通过 EPR 对$(V\cdot Ge)^{+}$和$(V\cdot Ge)^{-}$的研究(Watkin，1969)发现 V^{+}和 V^{-}的电子结构仅受到轻微扰动，扩展的超精细线的存在证实了^{73}Ge($I=9/2$，7.6%的丰度)同位素的存在。这些 Jahn-Teller 畸变和能级位置(包括可能的$-U$)看来与独立空位的非常接近。

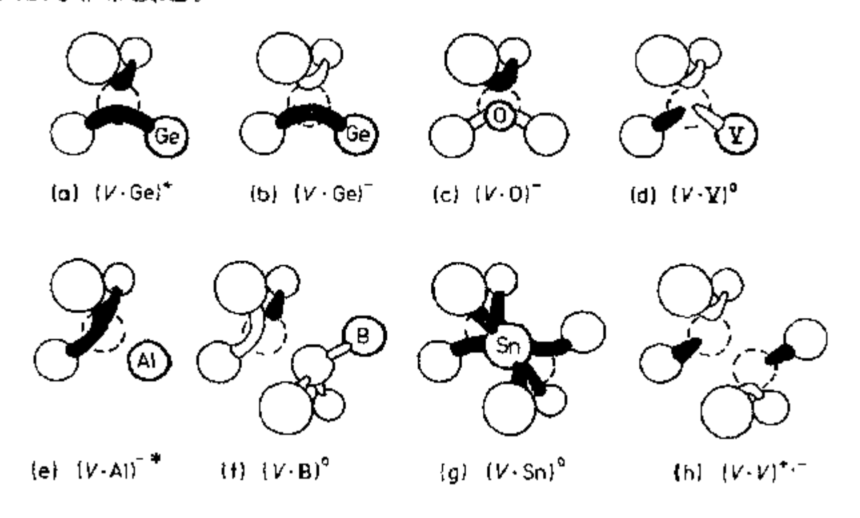


图 3-5 硅中确认的空位缺陷对。Jahn-Teller 畸变被缺陷对的重构所证实，由 EPR 观测到的不成对电子的局域化以黑色表示(Watkins，1986)

图 3-5(c)中替位氧原子是由于硅中常见的杂质填隙氧原子对空位的俘获所产生的。中心替位氧原子通常被认为是双施主。但是 EPR 研究表明这个替位氧原子偏离了中心，键合到两个硅原子上，而缺陷则变成单受主，它的(−/0)能级位置在 $E_c-0.17$eV 处(Watkins 和 Corbett，1961；Bemski，1959；Brower，1971，1972)。

· p. 117 ·

图 3-5(d)示意了替位的 V 族原子 P(Watkins 和 Corbett，1964)，As 或 Sb(Elkin 和 Watkins，1968)俘获的空位的位形图，并且引入了单一的受主能级，分别为 $E_c-0.43$eV，$E_c-0.47$eV，$E_c-0.44$eV(Troxell，1979)。仅对光激发下的 Al^-空位对进行了研究，它的位形图示于 3-5e 中(Watkins，1967)。暂时认为它的能级位于 $E_v+0.52$eV 处(Troxell，1979)。B 的空位对不同于其它空位对，B 原子处于空位的次近邻位置上，这种情形如图 3-5(f)所示(Watkins，1976；Spenger 等，1985)，它的能级位置至今尚未确定。

Sn^-的空位对(图 3-5g)，呈现有趣的结构，Sn 原子位于两个原子位置的中间，和全部 6 个悬挂键均部分键合(Watkins，1975c)。它的第一(0/−)和第二(+/++)施主能级分别位于 $E_v+0.32$eV 和 $E_v+0.07$eV，这一点已被证实(Troxell，1979)。当空位退火时，由两个空位形成了双空位，它的结构如图 3-5h(Watkins 和 Corbett，1965；Dewit 等，1976；Sieverts 等，1978)。[这种现象已被观测到，当具有稍高于单空位形成能的阈值的辐照下可以直接形成(Corbett and Watkins，1965)]。这种空位对有(VV^{+}，VV^{0}，VV^{-}，VV^{-})等四种荷电状态，其中 VV^{+}和 VV^{-} 已被 EPR 实验观测到。它的第二个受主能级(=/−)位于 $E_c-0.23$eV，第一个受主能级(−/0)位于 $E_c-0.39$eV，其单施主能级(0/+)位于 $E_v+0.10$eV 处(Kimlering，1977)。

对于大多数这些缺陷来说，单电子分子轨道模型为它们的结构提供了比较满意的解释，这个模型与图 3-2 中的空位模型相似(仅由于邻近的缺陷使其对称性降低)。对基态来说，按照大晶体场规范，能级数增加，当有简并存在的时候，就会发生 Jahn-Teller 畸变，对孤立空位而言，电子的解耦导致最少的多重态($S=1/2$ 或 0)。唯一的例外是 S_n^- 空位对，它有 $S=1$ 的基态。在该图中，Jahn-Teller 畸变被空位对的键重构所证实。被 EPR 观测到的非成对电子的局域化用黑色标识。对独立空位，超精细相互作用再次表明大约 65%局域化在空位的邻近原子上。

· p. 118 ·

已报道了双空位(Cheng 等，1966)和 V 族的原子-空位对(Watkins，1989)及与之相关的光吸收带。它们被认为是由于中心的占据分子轨道态和未占据分子轨道态之间的跃迁所引起的，从而进一步证实了分子轨道模型。另外，也已观测到替位氧缺陷两种荷电状态的尖锐的局域振动模吸收谱(Corbett 等，1961；Bean 和 Newman，1971)。

各种空位及其第一代空位-缺陷对的稳定性总结图示于图 3-6 中。这是在约 15min 等时退火研究观察到的。

3.2.3 硅中的填隙

3.2.3.1 4.2K 下辐照引起的迁移

在 3.2.1 节中已提及，4.2K 下 p 型 Si 的电子辐照会产生孤立的空位和填隙硅原子，

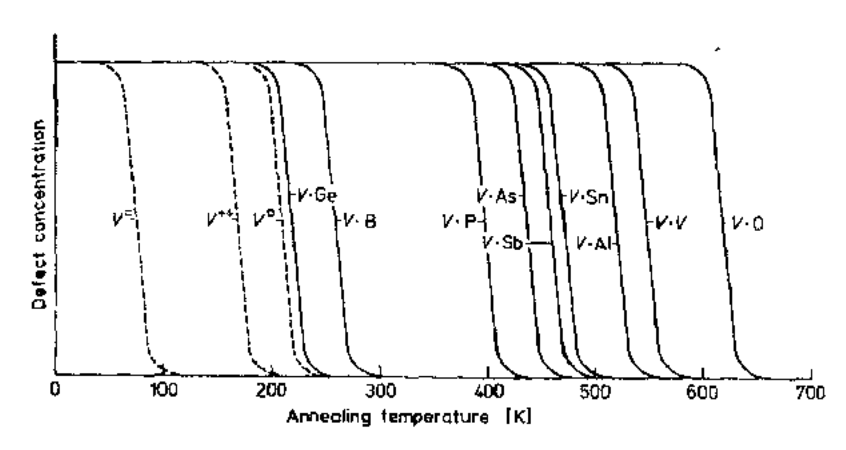


图 3-6 硅中空位和空位-缺陷对退火阶段的示意图(～15min 等时)(Watkins,1986)

它们最终被杂质俘获。显然在 4.2K、p 型材料在辐照的条件下,填隙硅原子具有较高的活动性,一直迁移到被杂质所俘获。EPR 对替位 B(Watkins,1975d)和 Al(Watkins,1964)俘获填隙硅原子的研究直接证实了这一点,对 Ga 的研究也间接证实了这一点(Watkins,1964)。在稍高的温度下(～100K),替位 C 的俘获作用也比较重要(Watkins 和 Brower,1976)这些过程已被较轻的 B(Tipping 和 Newman,1987)和 C(Chappell 和 Newman,1987)原子的局域振动模谱(LVM)监测到,这种技术也揭示了填隙氧具有类似的俘获作用(Brelot 和 Charlemagne,1971)。

在 n 型硅中,情况就比较不清楚。一方面,已有证据表明填隙硅原子更加稳定,甚至直到～150－170K 时也不会迁移较远的距离(Harris 和 Watkins,1984)。例如,在这种温度范围内,在经过 4.2K 辐照的退火后观察到 n 型硅中出现了碳的填隙原子。而且 EPR 研究也表明在 2.4K 或 20.4K 下 n 型材料中产生的大多数双空位受到邻近的其它缺陷的微扰。和在先产生又被冻结在晶格附近的填隙原子这样的扰动缺陷一样,这些双空位在～100K 开始的较宽的退火阶段由于和这些扰动缺陷复合而消失。

• p.119 •

另一方面,在 4.2K 下看到在被 B 部分补偿的 n 型硅中产生了 B 填隙原子,尽管其产生速率比 p 型材料中(Watkins,1975d)低了一个数量级(Watlins,1975d)。这就说明远距离的迁移仍然存在。填隙 C 原子的出现也和两个未确定的 EPR 中心的消失吻合,两个中起主导作用之一的退火动力学给出(Harris 和 Watkins,1984)

$$\tau^{-1} = 2.8 \times 10^{13}\exp(-0.57\mathrm{eV}/k_B T)\mathrm{s}^{-1} \tag{3-4}$$

指数前的因子是单跃迁过程的特征,暗示了这些先驱缺陷也可能是被俘获的填隙原子。这种动力学反映了填隙原子的再释放。

因此,在低温电子辐照下的 n 型硅中,硅填隙是否有明显的远距离迁移目前还不清楚。但是,我们知道,在～150－175K 时填隙 C 的出现表明它已到达微量的替位 C 杂质上。所以式(3-4)中 0.57eV 是 n 型材料中它的激活能的上限。

3.2.3.2 填隙的俘获

根据 EPR 研究推断的图 3-7 总结了从一些被俘获的填隙结构。图 3-7(a)中,填隙硅原子已和替位 Al 原子交换位置,把 Al 从填隙位置挤出来。通过 EPR 看到的 Al_i^{++} 态位

于空四面体填隙晶格的中心(Watkins,1964;Brower,1974;Niklas,1985)。图 3-7(b)中,B 也移出其替位位置,夹在两个最近邻的替位硅原子之间的键结构上,和从 EPR 对中性硼 B_i^0 态的研究推论一致(Watkins,1975d)。另外,与 EPR 对 C 的正负两种荷电状态的观测相同,图 3-7(c)中的碳原子和额外的硅原子共有单独一个替代位置(Watkins 和 Brower,1976;Song 和 Watkins,1990)。

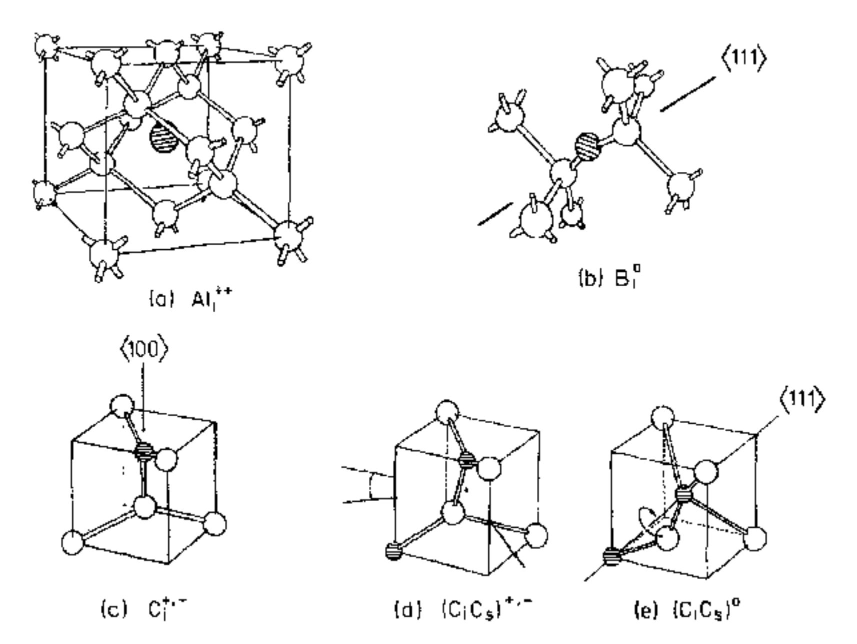


图 3-7　EPR 鉴定的替位。(a) Al;(b) B;(c) C 俘获填隙硅原子时产生的结构,C_i 在随后的退火时产生了 C_iC_s 对;(d)和(e)表示的有两种能量相近的结构。杂质原子标以阴影

• p. 120 •

图 3-7(d)和(e)是已经证实的填隙碳-替位碳对(C_iC_s)的两种结构,C_iC_s 是在 350℃ 时,填隙碳在晶格中扩散时被另外的替位碳杂质俘获所形成的。这两种结构具有几乎完全相同的能量,并且常在两者之间来回翻转,其稳定结构取决于缺陷的电荷状态(Song 等,1988),

总之,图 3-7 中的这些结构显现了填隙原子的非常丰富的构造。从一定意义上讲,它们为我们提供了孤立的填隙硅原子的情况最直接的实验线索,而且在这种情况下,他们的电学和扩散性质正如我们描述的那样非常有吸引力。

填隙铝是双施主,它的第二施主能级(+/++)位于 E_v+0.17eV(Troxell 等,1979),它在 p 型硅中的扩散激活能已被确定为 1.2eV。但是,一旦有少子注入,其扩散大为增强,剩余的激活能仅为 0.3eV。显然 0.9eV 的能量在电子-空穴的复合过程中转储到缺陷上去了。关于这种缺陷的其它荷电状态没有任何实验方面的消息,但在 3.2.2.2 中的讨论为了说明复合增强的迁移提出了和它们有关的大晶格弛豫变化。

填隙硼也提供了比较有说服力的证据,表明随着荷电状态的变化,大晶格弛豫会重新排列。它的热扩散激活能已经测得是~0.6eV,但是在注入条件下成为无热迁移(Troxell 等 Watkins,1980)。另外它是 $-U$ 缺陷,它的受主能级(−/0)位于 E_c−0.35eV 处,比其单施主能级(0/+)E_c−0.13eV 要低(Harris 等,1987)。此外,填隙碳呈现出良好的具有正常

次序的受主态($E_c-0.1$eV)和施主态($E_v+0.27$eV)(Kimerling 等,1989)。已经有室温下复合增强的迁移的报道,但还没有对其进行详细的研究。

最终,图 3-8 示意性的概述了～15 分钟的等时退火研究中各种第一代的缺陷-杂质对的稳定性(Kimerling 等,1989)。当 C_i 开始迁移时,C_iC_s(Song 等,1988),C_iO_i(Trombetta 和 Watkins,1987),C_i-V 族原子对(Zhan 和 Watkins,1990)就会出现,它们的稳定性也已示于图中[除了这些由 EPR 证实的与 C_i 有关的中心外,光学研究已揭示出种种丰富的其它中心,它们成功地作为填隙硅成核中心的 C_i 缺陷和 C_i 有关的缺陷模型(Davies,1988;Davies 等,1978)]。与之类似,当 Al_i 迁移时,也会形成 Al_iAl_s 对(Watkins,1964;Niklas 等,1985)。EPR 还没有确定 B_i 的最终结论。

• p. 121 •

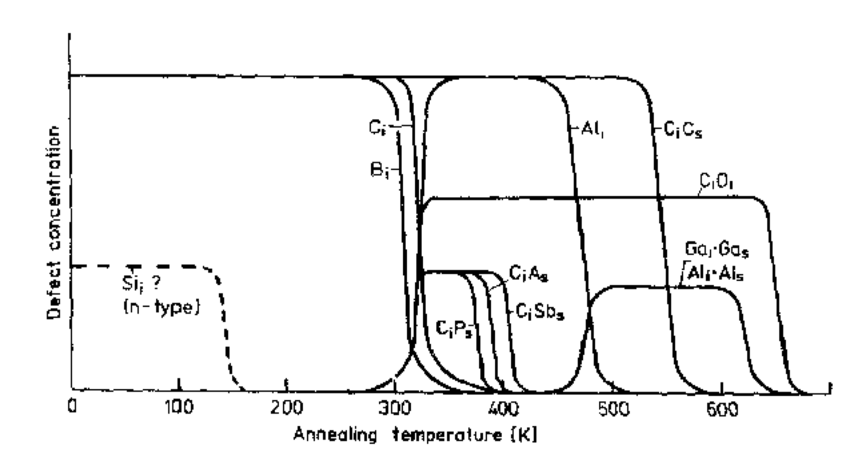


图 3-8 硅中填隙有关的缺陷退火示意图(大约 15min 等时退火)

3.2.3.3 硅填隙理论

由于缺少对孤立填隙的直接实验观测,我们转向理论方面。最近有两个独立的小组,用从头计算准电位局域密度化的量子力学计算方法模拟了硅中的填隙,结果和我们前面的线索有着显著的一致性(Car 等,1985;Baryam 和 Joannopoulos,1984,1985)。在 S_i^{++} 态,就象图 3-7a 中的 Al_i^{++} 一样,四面体的格点被认为是最稳定的,比图 3-7b 或 3-7e 中第二稳定的键中心格点稳定大约 0.5～0.7eV。但是,对于 S_i^+ 和 S_i^0 态,四面体格点不再是最低能量位置,填隙会移动到具有相近能量的其它几个可能位置的一个上。这些位置包括图 3-7b 或 3-7e 中的键中心格点,另一个具有〈110〉分裂特性的键结构和六方格点(两个四面体格点位置中间的开放晶格点)。这就在晶体中形成一组相当平坦的能量面路径,因此在这些电荷状态中,填隙硅原子应该有非常低的迁移激活能。除此之外,俘获空穴返回到面体格点,俘获电子又返回去的不断往返循环提供了有效的无热迁移机制,该机制能解释在 4.2K 电子辐照下的长程迁移。

该计算的一个有趣预测是硅填隙为负 $-U$ 中心。在 Car 等(1985)的计算中,四面体填隙 Si^{++} 只能把电子束缚在浅的和库仑力结合的有效质量的相类似的状态上。一旦俘获一个电子,它就会跳动到一个其它格点上,就它们的计算来看,键中心格点处的电子被束缚得较深,净的总能量为～0.4eV。第二个电子可以被～0.8eV 所束缚。因此,按 $-U$ 的次序

第一施主态(0/+)预测在 $E_c-0.8eV$ 处,第二施主态(+/++)在 $E_c-0.4eV$ 处。

现在必须要提出的一个问题是这样的计算究竟有多大的准确性?我们能相信它们吗?目前,比较一致的看法是这种计算是非常有益的,比我们所期望的好的理论根据可能会更好。我们已经对空位成功地进行了讨论,这里再回到填隙上,他们似乎也得出了有意义的结果。这些结果解释了它的高迁移率和它的结构及特性,正如那些俘获状态所证实的那样。关于这一点的另一个令人印象深刻的例子是对填隙铝原子所作的类似的计算研究,通过考虑其从四面体格点到六方格点的扩散运动,它的热测试激活能和复合增强机制的测试激活能和实验结果匹配得非常好(Baraff 和 Schluer,1984)。最后,预计其填隙形成能为~4—5eV,由于扩散势垒微乎其微,这个结果和高温下的自扩散结果相当一致(至于空位对扩散的影响,填隙分量的传统解释认为它的迁移势垒有大的贡献,而形成能贡献较小。我们再次深信,这些旧的解释是不正确的,需要有新的解释)。

• p. 122 •

因此,把理论和间接的实验信息联系起来,关于孤立的自填隙和其性质的一个完备图像似乎已经出现在我们面前。

3.3 Ⅱ—Ⅵ族半导体

3.3.1 ZnSe

3.3.1.1 Zn 空位

室温或低于室温的电子辐照(1 3MeV)产生了孤立的锌空位,这些空位已通过 EPR(Watkins,1971,1975e,f,1977)和 ODMR(Lee,1983;Lee 等,1980;Jeon,1988;Jeon 等,1986;Watkins,1990a)得到比较翔实的研究。Zn 空位在 ZnSe 的下半个禁带中产生一个双重受主能级(=/−),在一般 n 型材料中它带有两个负电荷($V_{Zn}^{=}$),且不是顺磁性的。在~500nm 光照下对其进行光离作用,将产生 V_{Zn}^{-},并已被 EPR 观测到。

图 3-9 是从这些研究中推断出的 V_{Zn}^{-} 的结构。空穴(非成对自旋)仅高度定位于最近邻的四个硒原子中的一个原子上,并且是指向空位强类 p 的。这样的"小极化子"结构自然遵循缺陷的简单的单电子轨道模型,和图 3-2 中硅空位的结果类似。像

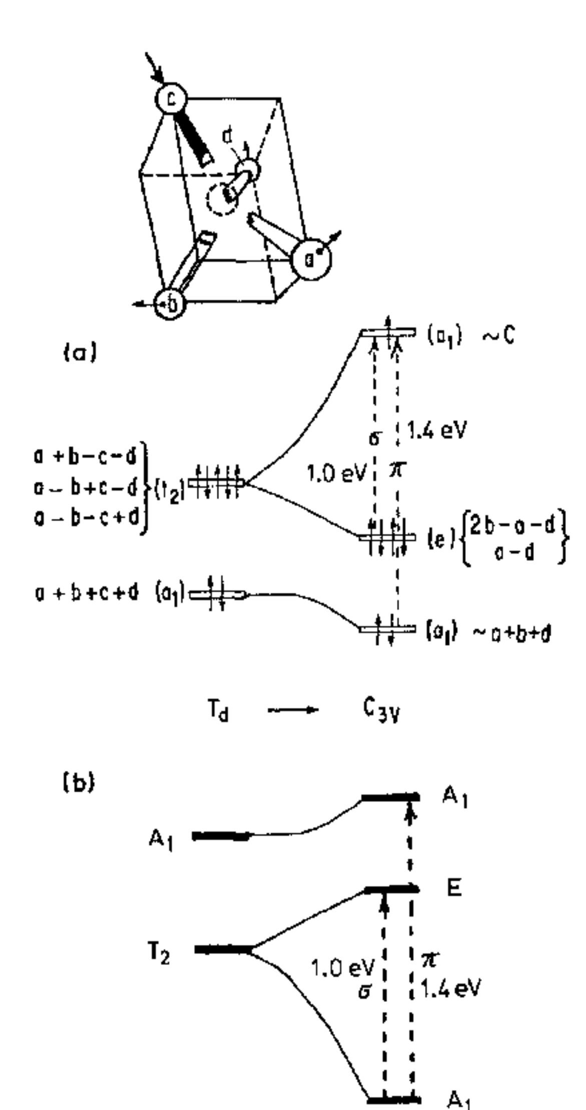


图 3-9 (a) ZnSe 中 V_{Zn}^{-} 的简单单电子分子轨道模型;(b) 相应的多电子态(Watkins,1990a)

硅空位，它的无畸变的 T_d 对称中的 a_1 和 t_2 轨道是由 p 轨道的线性组合所组成的，这些 p 轨道指向四个相邻 Se 原子(a,b,c,d)的每一个上的空位。至于 $V_{Zn}^{=}$，它的 8 个电子完全填充在轨道上，没有简并存在，多电子态 $a_1^2t_2^6$ 属于 A_1 对称，没有 Jahn-Teller 畸变出现。

• p. 123 •

但是 V_{Zn}^{-}，存在因 t_2 轨道缺少一个电子而引起的简并。它属于 T_2 对称，因此对于 Jahn-Teller 畸变来说，它是不稳定的，这样它就如表明的那样是三角形的。图 3-9 不但显示了相应的基态和多电子激发态(图 3-9a 中单电子能量总和)的能量，而且显示了根据模型预测的光吸收跃迁。实验上已观测到中心为 1.4eV(平行于三方畸变轴的 π 极化)和 1.0eV(与这些轴垂直的 σ 极化)的宽吸收带，这已由 ODMR 研究清楚地证实是 Zn 空位引起的。

Zn 空位的存在也引起了峰位在 1.7eV (720nm)的发光。这已由 ODMR 研究证实为电子从远的浅施主向(=/−)的空位受主能级跃迁引起。综合所有的这些有关光方面的知识，我们已为缺陷的双重受主态构筑了一个结构坐标图。如图 3-10 所示，Q 是三角畸变的幅度。最低的能量曲线是 $V_{Zn}^{=}$态的，在无畸变 $Q=0$ 的位置上，它是稳定的。在能量较高的 $E_g=2.82$eV 处的能量曲线是对应于 $V_{Zn}^{=}+e+h$ 态的。其它的能量曲线是基态和 $V_{Zn}^{-}+e^-$ 的激发态的，如图 3-9b 所给出(CC 图是关于总能量的，对各种状态来说，向上的曲率反映了由于畸变而转储于晶格中的弹性能，该弹性能一定要加到图 3-9b 中的电子能量中去)。

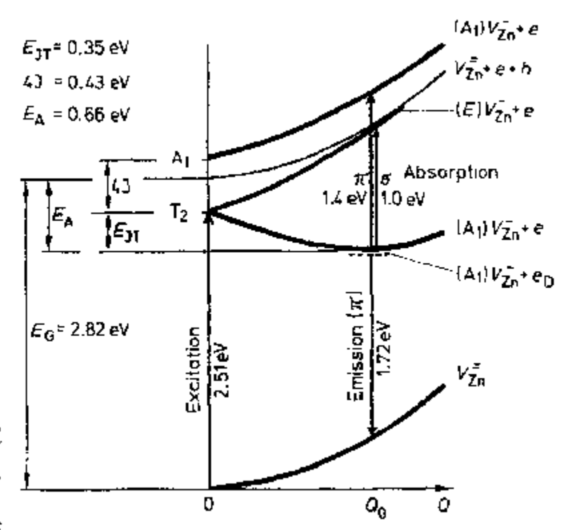


图 3-10 ZnSe 中 V_{Zn}的第二个受主态(=/−)的结构坐标模型(Watkins,1990a)。e_D 表示被俘获在浅施主上的电子

图 3-10 中各个状态的曲线，已由所有状态单一弹性恢复力常数的简单线性 Jahn-Teller 耦合理论推出(Schirmer 和 Schnadt, 1976)。由于和已观察到的四个光学跃迁相符合它们已完全得到确认。这四个光学跃迁是：V_{Zn}^{-}的 1.0eV 和 1.4eV 吸收带，1.72eV 的施主-受主对发光，以及 2.51eV 的光电离带和光激发带。其它的实验结果也较好地证实了这些缺陷存在的证明。它们是：

• p. 124 •

(1) T_2 能级对 Q 的分裂与从 V_{Zn}^{-}光谱的单轴应力研究中得到的 Jahn-Teller 耦合系数的估计一致。

(2) 图 3-10 预测了双重受主能级(=/−)在 $E_v+0.66$eV(即 $V_{Zn}^{-}+e^-$ 和 $V_{Zn}+e^-+h^+$ 之间的能量差，各自的能量分别取决于其弛豫能)。这个结果和 EPR 观察到的 V_{Zn}^{-}的空穴释放动力学的估计值～$E_v+0.7$eV 一致。CC 框图也包含了其它的重要信息：它揭示了 Jahn-Teller 能大小为 0.35eV，A_1-T_2"晶场"分裂值为 0.43eV，和三角畸变关联的特征声子的频率为～11meV(从 $V_{Zn}^{=}$曲线的曲率中得出)，这个值是合理的，具有硒化锌的特征 TA 声子的量级。

因此，就锌空位的电学和光学特性以及它的显微电子结构和晶格结构来说，硒化锌中 Zn 空位的特性是描述得极好的缺陷中心。

3.3.1.2 Zn 空位扩散及与其它缺陷的相互作用

图 3-11 是 4.2K 或 20.4K 电子辐照后退火结果（Watkins，1977）示意图。空位在～400K以下一直是稳定的，在～400K 时消失，此时有新的缺陷出现，这些缺陷被确认为空位-杂质对。这表明退火过程是空位大范围迁移直到被杂质俘获的过程。该过程的动力学研究给出了 Zn 的空位迁移势垒

$$U_a = 1.26\text{eV} \tag{3-5}$$

已被确认的 Zn 空位-杂质对包括和等电子杂质 S 与 Te 邻近的 Zn 空位以及同替位化学施主邻近的 Zn 空位（Holton 等，1966）。在所有情况下，其电子结构和孤立的 Zn 空位的结构类似，空穴仍被强定位于邻近的四个空位的某一个上，只是由于杂质的存在，其对称中心有所下降。晶体 ZnSe 中，施主空位对已认为是重要的缺陷，能产生桔黄色的光，称为特征“自激”发光（Nicholls 等，1978；Lee 等，1980，1981）。

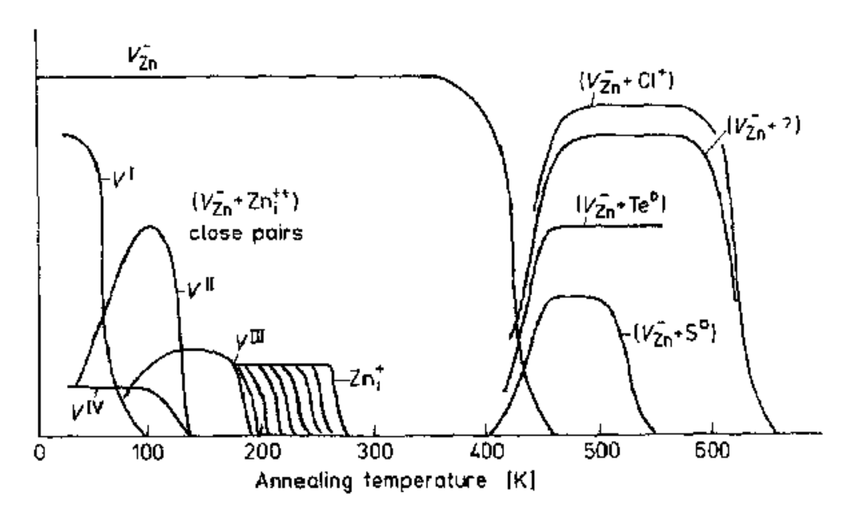


图 3-11 由 EPR 观察到的 V_{Zn} 相关缺陷在 20.4K 或 4.2K，1.5MeV 电子辐照后的（15min 且等时）退火阶段示意图（Watkins，1990a）

• p.125 •

3.3.1.3 填隙 Zn 和紧 Frenkel 对

除了 Zn 空位外，Zn 填隙和几种不同的 Zn 空位—Zn 填隙之外，还观察到紧密的 Frenkel 对，它们是经过在 $T \leqslant 20.4$K，1—3MeV 的电子辐照后，被冻结在晶格中。这和硅相反，真正观察到了图 3-1 中所期望的情景。

EPR 已直接观察到四种不同的紧密的 Frenkel 对（Watkins，1974，1975e，f，1977，1990a）。在图 3-11 上，标记为 Ⅰ－Ⅳ的是在 60—180K，分段进行的退火曲线。从 EPR 研究中推测出它们的电子结构仍然和上面的空位-杂质对相似。实质上，V_{Zn}^- 只受到它邻近的不同的格点位置上的填隙 Zn_i^{++} 很小的微扰。另外，在辐照产生的许多更加不同的紧密的 Frenkel 对，以及孤立的填隙 Zn 原子，已在可见光和红外发光带上的 ODMR 探测到（Rong 和 Watkins，1986a，b，1987；Rong 等，1988；Watkins 等，1988）。在分辨率比较好的

光谱上，至少有17个可分辨的紧密的Frenkel对(不同的分离距离)能被看到。在一组分段的退火中，距离最近的对首先低温退火出现，随着对距离的增加，其退火温度也逐步升高，最后在～260K退火时，孤立的填隙Zn才出现，这已在图中表明。我们发现在整个退火阶段，孤立空位的EPR强度没有明显增加，表明这些紧密的Frenkel对在退火过程中由于复合而湮没(图3-1中过程a)。

在这些ODMR研究中，填隙Zn在它的Zn_i^+顺磁态中被观察到。当是孤立状态或与它的顺磁V_{Zn}^-对态交换耦合时，从科学的观点来看，这些对是特别有意义的。因为它们提供了一个单独的系统，在该系统中，其交换和库仑互相作用，辐射寿命和整个复合波函数都可直接通过晶格分离测得。有兴趣的读者可以去参考原始文献。目前，我们仅把注意力放在对孤立填隙Zn已有的材料上。

对于孤立的Zn_i^+，已经分析了它中心位的Zn和两个相邻的Se壳层的超精细相互作用。结果说明Zn_i^+离子处于四个Se原子环绕的四面体格点的中心(而不是另一种由四个Zn原子环绕的四面体格点的中心)。它的电子结构就是束缚在Zn_i^{++}封闭壳层原子实上的高度局域化的S轨道上的电子结构。通过对发光波长随紧密的Frenkel对距离变化的分析，和从孤立Zn_i^+的精细分析中推出的玻尔半径，已能估计出填隙的第二施主态(+/++)在～E_c—0.9eV处。

涉及到图3-11中填隙Zn的低温退火阶段的详细动力学研究还没有进行。但是，对于远距离的对和孤立的Zn，假定特征单步跃迁频率为

$$\nu \sim 10^{13}\exp(-U_a/k_BT)\mathrm{s}^{-1} \tag{3-6}$$

并且假定在～260K，15分钟内被俘获或湮灭前必须有10^2～10^5个跃迁，则导出填隙Zn迁移势垒的估算值为

$$U_a \sim 0.60 \quad 0.70\mathrm{eV} \tag{3-7}$$

• p.126 •

3.3.1.4 Se子晶格上的缺陷

目前还没有得到ZnSe中关于硒空位或硒填隙的直接光谱学的证据。在下面的章节中我们将简要回顾一下在其它的Ⅱ—Ⅵ族材料中得到的填隙缺陷的知识。那些已经得到的关于硫族空位的有限知识也有可能应用于ZnSe上。

3.3.2 其它的Ⅱ—Ⅵ族材料

3.3.2.1 金属空位

在ZnS(Watkins，1975f；Shono，1979)，CdS(Taylor等，1971)，BeO(Herve和Maffeo等，1972；Maffeo和Herve，1976)和ZnO(Taylor等，1970；Galland和Herve，1970，1974)中，带单个负电荷的金属空位已被EPR观察到。它们的电子结构和ZnSe中的非常相似，空位被紧紧定位在惟一的邻近的硫族原子的p轨道上。

至于ZnS，相关的光学(Watkins，1975f)和ODMR(Lee et al.，1982)的研究证实了3.26eV处的光学吸收带是和V_{Zn}^-相关的，1.65eV处是和V_{Zn}^-相关的，浅施主至V_{Zn}^-复合发光在2.18eV。根据上述内容，我们就可以建立其位形坐标结构图，示于图3-12。从而可以

预计双受主能级(=/−)在~E_v+1.1eV,Jahn-Teller 弛豫能为~0.5eV。

对于 ZnS 中的 V_{Zn}^{-}光谱消失的退火动力学研究得到一个~1.04±0.07eV 的激活能(Watkins,1977)(见表 3-2),指数前的衰减因子同长程迁移是一致的。因此,激活能暂时和空位的迁移激活能相同。但是它仅仅是暂时性的,因为在该过程中没有看到空位-杂质对的生长。在生成晶体的材料中,已看到空位-施主对,它们的结构又和硒化锌中相应的结构对非常类似(Holton 等,1966)。

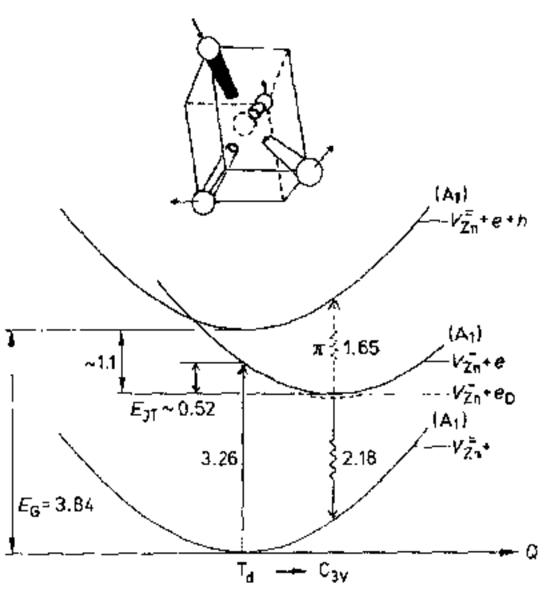


图 3-12 ZnS 中 V_{Zn}的第二个受主态(=/−)的结构坐标模型(Lee 等,1982)(能量以 eV 为单位)

表 3-2 ZnSe 和 ZnS 中的金属子晶格上的本征缺陷的能级位置和迁移能(以 eV 为单位)

		ZnSe	ZnS
V_{Zn}	$E(=/-)$	E_v+0.66	E_v+1.1
	U_a	1.26	1.04
Zn_i	$E(++/+)$	~E_c−0.9	
	U_a	0.6−0.7	

· p. 127 ·

对于 CdS,BeO 和 ZnO 来说,除了它们的空位在 300K 时是稳定的外,没有其它的光学和退火方面的信息。但是从 BeO(Maffeo 等,1970)和 ZnO(Galland 和 Herve,1970)的研究,得出另外一点有趣的结果。EPR 观察到一个在禁带中也是稳定的深中性状态。这个缺陷有 $S=1$ 的基态,它的电子结构是两个束缚态的空穴,这两个空穴分别处在其邻近的两个原子上。对图 3-9 中我们的单电子分子轨道模型来说,这只能发生在多电子效应超过 Jahn-Teller 产生的晶场能,即强制 Hund 规则(最大自旋)。因此,至少对于氧化物来说,这和从硅中空位得到的结果有较大的偏离。

3.3.2.2 硫族空位

硫族空位已被 EPR 和 ENDOR 在 ZnS(Schneider 和 Rauber,1967),ZnO(Smith 和 Vehse,1970;Gonzalez 等,1975)和 BeO(DuVarney 等,1969;Garrison 和 DuVarney,1973)等单正电荷态中发现。所有这三种化合物的中心类似于离子型氯化钠晶体结构晶格中的 F^-中心(碱金属卤化物中的 F^0,碱土氧化物中的 F^+),它们有一个不成对的强局域化的电子,但该电子最初是对称地分布于这个金属空位四个最近邻上。某些条件下与硫族空位相关的光跃迁表明第二个施主能级(=/+)是很深的,在导带下~2—3eV 处。有关迁移特性的系统性研究尚未被报道过。

3.3.2.3 其它的本征缺陷

在 Ⅱ-Ⅵ族材料中,没有反位(A 原子处于 B 原子的位置上)的证据存在。考虑到第Ⅱ族和第Ⅳ族元素的化学差别较大,这是在预料之中的。

最终,硫族原子在辐照损伤产生填隙原子必须以孤立或俘获的形式存在。它们可能在

高温输运中具有重要的作用。但是，还没有关于它们或它们的作用的直接 EPR 或其它的令人信服的光谱学等证据的报道。

3.4 Ⅲ—Ⅴ族半导体

3.4.1 反位

在Ⅲ—Ⅴ族半导体中，有一类在四族元素半导体和Ⅱ—Ⅵ族化合物半导体中没有考虑的本征缺陷变得重要起来。这就是反位缺陷，即一个Ⅴ族原子占据了一个Ⅲ族原子的位置(记为施主$Ⅴ_Ⅲ$)或一个Ⅲ族原子占据了一个Ⅴ族原子的位置(记为受主$Ⅲ_Ⅴ$)。首先，在一般的化学杂质意义中阴离子反位应该是一个双施主，其次阳离子反位缺陷应该为一个双重受主。这是非常重要的，因为在Ⅲ族和Ⅴ族原子之间化学性质上的差异是很小的，它们各自在对方子晶格中的溶解度都是有限的。因此，它们出现在生长的材料中；它们也可由电子辐照和塑性畸变产生。

3.4.1.1 阴离子反位$Ⅴ_Ⅲ$

$Ⅴ_Ⅲ$反位的存在已直接用 EPR、ODMR 和 ODENDOR 的方法在 GaP(PGa)(Kaufmann 等，1976，1981；O Donnell 等，1982；Killoran 等，1982；Spaeth，1990)，GaAs(As_{Ga})(Webr 和 Omling，1985；Meyer 等，1987)和 InP(P_{In})(Kennedy 和 Wilsey，1984；Deiri 等，1984；Kanaah 等，1985；Jeon 等，1987)中观察到，和我们预计的一样，它们表现为深双施主。在单正电荷顺磁性($S=1/2$)态进行磁共振研究。发现Ⅴ族原子被定位在Ⅲ族原子位置的中心，同时顺磁性电子强局域于库仑约束的原子的类—S轨道(a_1)。正如 ZnSe 中的填隙(3.3.1.3 节)Zn_i^+，已由 EPR 和 ODMR 通过各向同性的$g\sim2$值和与中心Ⅴ族原子的大各向同性超精细相互作用的研究所证实。

• p. 128 •

由于这些缺陷是在 S 态被观测到，而 EPR 和 ODMR 光谱对该缺陷相对不太灵敏，它们是真正孤立的，还是和附近的其它缺陷复合的不易分辨清楚。在 GaP 中 EPR 和 ODMR 的分辨率足以分辨它和最邻近 p 原子的超精细相互作用。在这种情况中 EPR 和 ODMR 的研究分辨出两种不同的与反位相关的中心，其中一个和四个 p 原子相邻(PP_4)，正如所期待的那样是孤立的反位，另一个仅和三个 p 原子相邻[在 EPR 中为 PP_3X(Kennedy 和 Wilsey，1978)，在 ODMR 中为 PP_3Y(ODonnell 等，1982；Killoran 等，1982)，它们可能是相同的缺陷，也可能是不同的]。后者可能是杂质或空位代替了邻近的一个 p 原子，但是还没有比较有说服力的证据。即使对 PP_4 来说，我们也不能确定其邻近的一个壳层中的缺陷不是中心的整体的一部分。

对于 GaP 中的 PP_4，这个问题仍未澄清。四个邻近的 p 原子和相邻壳层的初步更高分辨率的ODENDOR结果表明，至少有两种明显的反位结构对 ODMR 信号有贡献，而且没有一个是真正的孤立缺陷(Spaeth，1990)。在 InP 的 n 型和 p 型材料间 EPR 谱的轻微位移也提供了这样结果的早期暗示，后由 ODENDOR 研究结果证实(Gislason 等，1990)。在那里，发现了两个不同的 P_{In}ODENDOR 谱，一个和孤立反位吻合，但是另一个则不然。

GaAs 的 EPR 研究表明远不止存在一个有关的反位缺陷，而且其生长态自旋晶格缺陷弛豫时间和由辐照或塑性畸变所产生的缺陷之间有很大差异(Hoinkis 和 Weber，1989)。ODENDOR研究也表明绝对不止一个，但是目前只有一个 As_{Ga}的 ENDOR 谱被详细研究，该谱可能是有较长的弛豫时间的那个缺陷的。最初认为这个 ENDOR 谱是属于孤立反位的，因为来自其邻近壳层的信号能按常规进行分析。但是深入的研究发现了一个另外的信号，该信号被认为是属于附近的 As 填隙的(Meyer 等，1987)。

这样指出了我们想从 S 态系统的磁共振研究中得出结论的困难性。事实上，邻近缺陷的存在仅对反位缺陷的电子结构造成微小的差异。另一方面，它对于理解整个缺陷的电学和光学性质及稳定性都是非常重要的。

一个有趣的、得到许多研究但仍有分歧的 V_{I} 反位有关的缺陷是 GaAs 的 EL2 中心(Martin 等 Markram-Ebeid，1986)。这种天然缺陷的重要性，在于它可用来制造半绝缘的 GaAs，而后者又是器件衬底所必需。科学上对这种缺陷感兴趣的特性是它所显示的亚稳定性。这在图 3-13 中由 CC 图所显示。在它的稳定结构(A)中，它是一个在 $E_c-0.75eV$ 处的深施主能，这已被 DLTS 和在 1.15eV 的光吸收带测得。进入这个带中的光激发使缺陷转变成亚稳结构(B)，对于这个结构没有观测到光吸收，此时垂直的光电离跃迁如图所示在禁带上面。因～0.3eV 的激活能势垒而重新返回其稳定结构。

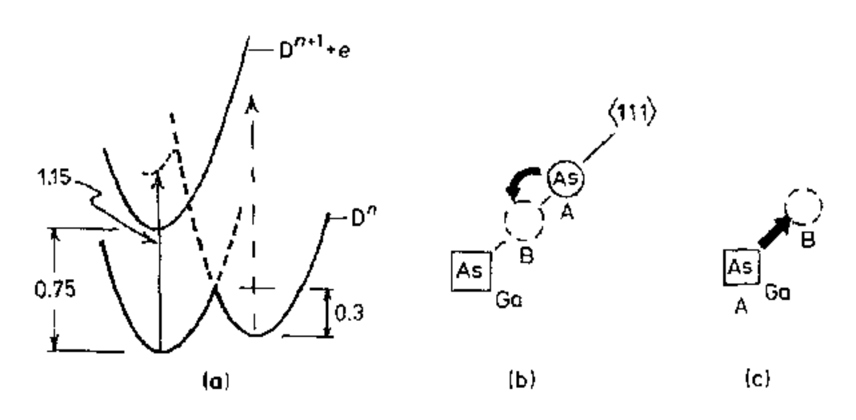


图 3-13 (a)GaAs 中 EL2 的 CC 图(能量以 eV 为单位)。两个目前的模型是
(b) As_{Ga}反位 $-As_i$填隙对，和(c)一个孤立的 As_{Ga}反位(Watkins，1990b)

EPR，ODMR 和 ODENDOR 的研究已提供有力的证据，认为 EL2 中包含 As_{Ga}反位(Weber 和 Omling，1985；Meyer 等，1987)。如上面提到的那样，ODENDOR 的结果已被解释为：这种缺陷事实上是 $As_{Ga}-As_i$ 对，如图 3-13(b)显示的那样它的亚稳度可能是由于填隙 As 从一个隔开的距离跳向另一个而引起的(Von Bardeleben 等，1986)。另一方面，对被认为与 1.15eV 的光激发带相关的 1.04eV 的零声子线的研究提供了有力的证据，表明该中心具有完全四方对称性，意味着其亚稳度是孤立的 As_{Ga}反位的本征性质(Kaminska 等，1985；Trautman 等，1990)。

理论研究已为孤立的反位模型提供了其它证据(Dabrowski 和 Scheffler，1989；Chadi 和 Chang，1988；Kaxiras 和 Pandy，1989)。他们已预计亚稳态是由于 As_{Ga}原子注入到填隙位置而在其后留下一个 Ga 空位引起的[图 3-13(c)]。计算出的能量值非常接近 EL2 实验的观测值。在目前的文章里，还没有一个一致的正确模型。

在某些情况下，附近缺陷的扰动已大到在 EPR 和 ODMR 中可直接测出。我们已提到

过GaP中的PP_3X和PP_3Y。用这种方法,已经在经过电子辐照(Kennedy和Wilsey,1981)和杂质扩散(Godlewski等,1989;Chen等,1989)过的GaP中探测到其它的P_{Ga}缺陷的络合物。在InP中,也已由ODMR(Kennedy et al.,1986)探测到一个低对称的P_{In}相关的中心。

3.4.1.2 阳离子反位$Ⅲ_V$

• p.129 •

对任何Ⅲ-Ⅴ族半导体,目前还没有直接的磁共振事实表明$Ⅲ_V$反位的存在。但是,在GaAs中已经由局域振动模谱(LVM)发现了Ⅲ族杂质原子阳离子反位硼在As的位置上。这种情况下,由于每四个邻居有两个Ga的同位素的细微结构被观察到,这为阳离子反位的存在提供了直接的依据(Gledhill等,1984)。这样就有充分的事实表明本征$Ⅲ_V$反位也应该存在,因而在材料的性能中起着重要的作用。

富Ga的GaAs在1.441eV处的光致发光峰和$E_v+0.078$eV处的电受主能级已被认为是由Ga_{As}反位所引起(Yu,1983;Eliot等,1982;Roos等,1989)。这看上去是一个合理的推论,因为B_{As}也有接近价带的受主能级,该受主能级当费米能级下降到$\sim E_v+0.2$eV(Woodheat等,1983)时,局域振动模突然消失。

理论上也对$Ⅲ_V$反位作出了有趣的预测。首先,通过一系列的计算,推测它是富Ga的GaAs中最重要的缺陷,而且当其处于As位的中心时,它是一个双受主,它的第一受主能级(−/0)在$\sim E_v+0.25$eV处(Baraff和Schluter,1985)。更新的计算得到的有趣结论是Ga原子仅在$Ga_{As}^{=}$状态是才是在As位中心。一旦它俘获了两个空穴,就认为它会断开和邻近的一个Ga的键,而把自已压入填隙位置,从而形成被认为是紧密束缚的Ga_i+V_{As}对(Zhang和Chadi,1990)。预测它是有$\sim E_v+0.17$eV的占据能级(=/−)的$-U$中心(正如这些作者所指出的,这一能级位置和$LVMB_{As}$带消失之间的一致性是有启发意义的)。

• p.130 •

总之,我们已有了GaAs的本征$Ⅲ_V$反位性质的暂时的初步的描述,且从理论上对它的结构的不稳定性作了令人感兴趣的说明。但是,对GaAs甚至所有的Ⅲ—Ⅴ族材料由于缺乏磁共振方面的确认,使得这些结果在目前只是推测。

3.4.2 Ⅲ族原子空位

Ⅲ族原子空位仅在GaP中得以证实。这种证实首先是在室温下电子辐照过的GaP的EPR研究中得到的,已分辨出它的特有的四个相邻的p原子的特征超精细结构(Kennedy和Wilsey,1981;Kennedy等,1983)。以后的ENDOR也证实了同样结果(Hage等,1986)。类似用于Si(图3-2)和ZnSe(图3-9)的简单分子轨道模型,也发现中心在t_2轨道上有三个电子的中性态。因此,它和V_{Si}^-具有相等电子结构,但与V_{Si}^-不同的是它的总自旋$S=3/2$,且无Jahn-Teller畸变发生。假设这是基态,当把这三个电子放在以空间反对称方式结合的三个正交t_2轨道上时,他们之间的库仑排斥作用的减少量就超过了从Jahn-Teller畸变中得到的能量,此时高自旋的多电子$^4A_2$态起主导作用(如在3.2.2.1节中对硅空位所指出的那样,这两个竞争耦合的型式可能是相当细微的,它们可能因系统而异)。

• p.131 •

退火过程的研究表明，在～350℃、15分钟的等时退火中，GaP 中的 V_{Ga} 会消失。还没有对此作过详细的动力学研究。但是，用 3.3.1.3 节中简单的论述（式(3-6)），我们可以粗略的估算出它的迁移势垒为～1.5eV。通过将 V_{Ga} 的产生和退火与 EPR 研究结果联系起来，推测在 E_v+0.64eV 处的能级为它的单施主能级(0/+)(Mooney 和 Kennedy，1984)。

对 GaAs 中的 V_{Ga} 进行的理论计算得出很令人吃惊的结论(Baraff 和 Schluter，1985；Bar-Yam 和 Joannopoulos，1986)。他们预计当邻近的 As 原子移进 Ga 的位置，产生邻近是 As 空位的 As_{Ga} 反位时，此时的 Ga 空位应该是不稳定的。与该转变相关的是强 $-U$ 特性，缺陷从 V_{Ga}^{-} 转变到在～E_v+0.5eV 处的 $(As_{Ga}+V_{As})^{3+}$。尽管所有的中间电荷态可能持续以激发的亚稳态的形式存在，但它们在热力学上是不稳定的。

对 GaP 中还没有作相应的计算，但是推测 GaP 中是否有相似的事情发生是有意义的。只有在经过长时光激发的该材料中，才能由 EPR 和 ENDOR 看到中性的 $^4A_2$ $S=3/2V_{Ga}$ 态，因此可以想象它是亚稳态的。这就会产生更进一步的问题，即对于 Ga 空位来说，3.4.1.1 节中关于 PP_3X 还是 PP_3Y 是 P_{Ga} 中心的讨论可能类似于 $P_{Ga}V_p$ 的结构(Beall 等，1984)。很明显，现在对 Ⅲ－Ⅴ族材料中有关金属空位的更进一步的讨论时机还不成熟的。

3.4.3 金属填隙

在液状密封生长的(LEC)GaP 中已有一个 $S=1/2$ ODMR 谱的报道，认为是孤立的 Ga 填隙(Ga_i^{++})引起的(Lee，1988)。可以局部分辨出两种自然界中丰富存在的 ^{69}Ga 和 ^{71}Ga 同位素的各向同性超精强的相互作用，并处于四面体填隙位置中心的 Ga^{++} 的强束缚 S 态(a_1)。在理论上可以排除 Ga_{As} 反位的另一种可能性，因为在顺磁性的 $S=1/2$ 态上，它应有一局部填充的 t_2 能级且在 Ga 核上有一节点。因此关于 Ga^{++} 识别可能是正确的，但我们必须要记住，正如Ⅴ$_Ⅲ$反位的情况那样(3.4.1.1 节)，S 态对周围的缺陷是非常不敏感的，而且不能排斥填隙和周围的杂质或缺陷有络合有关。

在 GaP 的发光的 ODMR 研究中曾报道有两个三重($S=1$)低对称中心，是与 Ga_i 关联的中心。其中一个在这里称为 Ga_iX 的最初被认为由氧杂质造成(Gal 等，1979)，但是最近则被认为是 Ga_i 缺陷的络合物(Lee，1988；Godlewski 和 Monemar，1988)。另一个被称为 Ga_iY 的已在掺有 Cu 和 Li 的 GaP 中观测到(Chen 和 Monemar；1989)。两者都揭示了 Ga 核的特征超精细的结构并被认为是与 Ga 填隙有关的 $S=1$ 中心激发。

• p.132 •

曾报道在用分子束外延(MBE)和金属有机物气相外延(OMVPE)生成的 $Al_xGa_{1-x}As$ 中，被探测到的发光的 $S=1/2$ ODMR 谱，被归因于 Ga_i^{++}(Kennedy 等，1988)。这种镓的部分清晰的超精细相互作用所显示的各向异性现象仅仅被认为是由合金无序造成的，也可能是或附近有缺陷的证据。从中心发光的光谱推测有第二施主态(+/++)存在，可能是孤立的，位于～E_v－0.5eV 处。

对 GaP 和 $Al_xGa_{1-x}As$ 的生长样品中的与 Ga_i 有关缺陷的观测结果表明填隙 Ga 要么在晶格中相对地不能动，要么和其它不能移动的杂质或缺陷结成对。$Al_xGa_{1-x}As$ 样品在 850℃退火后，也有一些与 Ga_i 有关的 ODMR 信号仍然存在。对于其它Ⅲ－Ⅴ族材料，没有关于金属填隙原子存在的报道。

3.4.4 V族子晶格上的缺陷

在Ⅲ V族材料中，尚未找到有任何V族空位或填隙的直接磁共振证据。

另一方面，这些缺陷肯定可由电子辐照产生的。例如，在GaAs(Pons和Bourgoin，1982)和InP(Massarani和Bourgoin，1986)中，已由电学测量证明存在因V族子晶格置换而产生的缺陷。这是用非常接近平移阈值能的电子轰击样品后在DLTS的研究中获得的，并认为是独有的各单向异性的V族原子所产生的缺陷。

GaAs中的几种DLTS峰大部分被认为是和基本的具有不同晶格间隔的$V_{As}+As_i$ Frenkel对有关，这些对被冻结在晶格中，直到～500K时仍是稳定的，它们的退火过程本质上是它们自身的复合和湮没过程(Pons和Bourgoin，1985；Bourgoin等，1986)。用同样温度区域内的退火后样品中观察到了一条宽的几乎无构的EPR信号，因此这些DLTS能级可能和这些缺陷对有关系。但是，由于缺乏清晰的超精细相互作用，这一点并不能得到证实。

在对GaAs的退火模拟中，已提出As_i可能是比较易移动的缺陷。在红外吸收研究中，已经观察到了可能与此相符合的一些谱线的证据，GaP和GaAs在室温电子辐照后都产生了新的LVM谱线，这些谱线被认为是属于缺陷附近俘获的B_{Ga}和C_v杂质(Newman和Woodhead，1984)。该缺陷的振动频率表明它是填隙式的缺陷。识别V族填隙需要其Frenkel对的分离间隔和室温下的迁移能。有人认为，必需的长时间辐照并伴随有离子化的复合增强过程，或在具有增强迁移率的p型材料中可以发生。

由于仍然缺乏磁共振对V族子晶格上的缺陷专用的识别标准，这些缺陷总的情况仍需进一步探索。

3.5 总结和概述

· p. 133 ·

要想对这个发展非常迅速的领域进行有参考意义的评论是比较困难的事。比较合理的做法是仅集中考虑那些已解决得比较好的方面。为了做到这一点，我们不考虑那些假设的本征缺陷和它们反应过程的有趣模型。这样的做法对Ⅲ－V族半导体来说是非常真实的，因为虽然对它们已有大量的研究，但是迄今为止关于磁共振的对缺陷确认不太成功。在得到最全面研究的GaAs领域，有两个最新的完整的评论，推荐给那些希望在此方面做更进一步研究的感兴趣的读者(Pons和Bourgoin，1985；Bourgoin等，1988)。

尽管我们仅限于讨论那些已研究得比较好的缺陷，但是非常清楚，我们已经对半导体中的本征缺陷的特性有了更深入的认识。在这些半导体系列中，从共价的硅，到Ⅲ－V族，最后到典型的离子型的Ⅱ－Ⅵ族等有代表性的少数事例中，我们识别并研究了空位、填隙及反位。在这最后一节中，我们首先对本章进行简要概括。然后，提出一个对它们都适用的系统模式。期望它能对我们理解或预测所有半导体系列的本征缺陷(包括那些尚未发现的缺陷)的性质有一定的指导意义。

3.5.1 总结

3.5.1.1 硅

在禁带中孤立的空位可呈现五种带电状态($V^{=}$,V^{-},V^{0},V^{-},V^{++})。用简单的单电子分子轨道模型,可合适地描述了占据在 a_1 和 t_2 轨道的无畸变空位缺陷的电子结构、Jahn-Teller 晶格弛豫及各种电荷状态的能级位置。它的迁移激活能较小,依据电荷状态在 0.18—0.445eV 范围内变化,而且在电子激发下它是无热迁移,并和这种缺陷上的 e-h 对的复合相关。空位具有负-U 特性,第一施主能级(0/+)在 E_v+0.05eV 处,第二施主能级(+/++)在 E_v+0.13eV 处。这加上复合增强迁移特性都是大 Jahn-Teller 畸变的自然结果。

填隙硅还没有被磁共振技术直接观测到,但已从理论上和它的俘获结构图上获得大量可信的结果。即使在温度为 4.2K 电子辐照条件下的 p 型材料中,它也是高活动性的(无热的)。在 n 型材料中,它的迁移激活能一定小于等于 0.57eV。填隙存在几个相近的能量填隙结构(是填隙和呈键的排列)。理论预计它们的转换是在依赖于其电荷状态和负-U特性的处于四面体晶格且稳定的 Si^{++}态和键合结构的 Si^{0} 态之间进行。伴随着 e^{-}和 h^{+}俘获的这两种位置的交替为电子辐照过程中的无热迁移提供了解释。

3.5.1.2 Ⅱ—Ⅵ族材料

在大多数Ⅱ—Ⅵ族材料中(ZnS,ZnSe,CdS,BeO 和 ZnO),金属空位产生一双受主能级(=/-),它的单负电荷态处于一个大的静态三角形畸变。在 ZnS 和 ZnSe 中,已有完整的 CC 图描述了这种缺陷的电学和光学特性,并从本质上识别出该畸变为 Jahn-Teller 畸变。ZnS 和 ZnSe 的第二受主能级(=/—)分别在 E_v+1.1eV 和 E_v+0.6eV 处,而它们的迁移势垒分别为 1.04eV 和 1.25eV。

• p.134 •

ZnSe 中填隙 Zn 是处在四个 Se 原子环绕的四面体填隙位置的中心。它是一个双施主,第二深施主态(+/++)在~E_c-0.9eV 处,其迁移势为~0.6eV-0.7eV。

硫族施主也是深施主,其单离子 V^{+}态是象 S 型的,沿着其相邻的四个Ⅱ族原子方向伸展,室温下是稳定的。

3.5.1.3 Ⅲ—Ⅴ族材料

$V_{Ⅲ}$反位是一个双重施主,它在生成态材料中存在。在 GaP,GaAs 和 InP 中,已由磁共振技术观测到了它的单正电荷态。这种电荷态的Ⅴ族原子处于Ⅲ族原子位置的中心,并带有一个高度限制于原子中心的 S 型轨道上的一个不成对电子。

填隙 Ga_i^{++} 也在原始的 GaP 和 $Al_xGa_{1-x}As$ 中探测到。它的非成对电子同样处于中心原子的深 S 型轨道上。

由于 $V_{Ⅲ}$反位和填隙 Ga_i^{++} 的 S 电子态具有等同的电荷,因此很困难分辨这种缺陷究竟是孤立的还是和其它的杂质结成对。尽管这种区别在我们识别该缺陷、它的化学组成及其电子特性时是非常重要的,但是另一方面对络合物的不敏感性是我们确信可以正确的

推断出孤立缺陷的电子结构。

在电子辐照后的 GaP 中，可以观察到Ⅲ族原子空位 $V_Ⅲ$ 以高自旋的 $S=3/2$ 态存在。该状态下，缺陷表现出无畸变晶格的完全四方对称性(T_d)。经过高温下持续光激发可以观测到这种缺陷，但是并不能认为这是中性缺陷的真正基态。空位只有在～350℃时才是稳定的。

理论预计许多本征缺陷有有趣的结构不稳定性。这些缺陷包括 $V_Ⅲ$ 和 $Ⅲ_V$ 反位及金属空位，$V_Ⅲ$ 转变成本征缺陷对：

$$V_Ⅲ \rightleftarrows V_i + V_Ⅲ \tag{3-8}$$

$$Ⅲ_V \rightleftarrows Ⅲ_i + V_V \tag{3-9}$$

$$V_Ⅲ \rightleftarrows V_Ⅲ + V_V \tag{3-10}$$

对 GaAs 已进行了这些计算。式(3-8)是 As_{Ga} 反位的转换，右边的对被认为亚稳态的，它就是 GaAs 中被大量研究过的 EL2 缺陷来源。式(3-9)的 Ga_{As} 反位和式(3-10)的 Ga 空位被认为是双稳态的，左边的对称缺陷在 n 型材料中是稳定的，但在 p 型材料中转变成具有强负 $-U$ 特性的对。但是直至写作本稿时，这些不稳定性仍未得到实验上的验证。

• p. 135 •

3.5.2 概述

就硅空位和Ⅱ—Ⅵ族材料中的金属空位来说，依照无畸变的晶格排列并根据各个电荷状态加入适当数目的电子从而构筑出这些缺陷的单重(a_1)和三重(t_2)分子轨道是很有意义的。这样有助于把大的对称降低晶格弛豫这样的事件解释为电子简并和 Jahn-Teller 畸变的结果。又发现这些畸变对电子能级位置、光学跃迁和缺陷的迁移特性有重要影响。

因此现在我们试图把这种方法推广到所有半导体的本征缺陷中去，看看究竟会得到什么样更深入的东西。对于任意一个子晶格上的空位，我们一般是把其最近邻的其它子晶格的断裂键构筑成一个对称组合以形成 a_1 轨道，把三个等同的能量(反对称对)组合起来形成更高能量的 t_2 轨道，这已在 3.2.2.1 节中对硅空位描述过。在图 3-14(a)上对其进行了复制。我们对任何一个填隙都可以这样做，此时 a_1 态代表填隙原子的外 s 轨道而 t_2 态代表填隙原子的外 p 轨道。因此通过这种简单的办法，任何子晶格上的空位与半导体中的填隙之间仅有的性质差异在于电子占有率和禁带中 a_1 和 t_2 轨道已被占据和未被占据的位置。

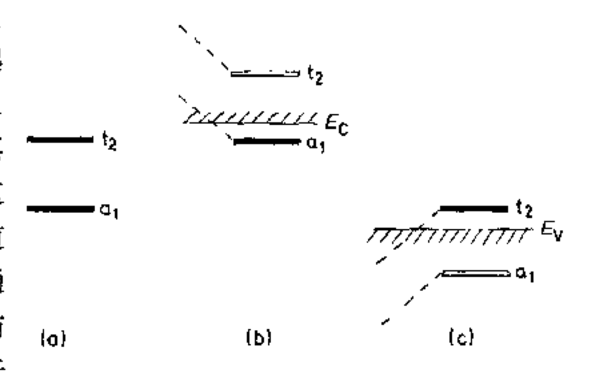


图 3-14 无失真对称(T_d)的单电子分子轨道。(a)对空位或宿主填隙的；(b)对 $V_Ⅲ$ 反位的；(c)对 $Ⅲ_V$ 反位的

3.5.2.1 空位

在表 3-3 中，我们总结了在Ⅳ族、Ⅲ—Ⅴ族、Ⅱ—Ⅵ族半导体中各种空位电荷状态的 a_1 和 t_2 能级的占有情况。我们也已包括了通过深入理解能够得到的离子型的Ⅰ—Ⅶ族碱

金属卤化物。用 $a_1^m t_2^n$ 代表各种电荷状态下的能级占有结构,这儿的 m 代表 a_1 轨道上的电子数,n 代表 t_2 轨道上的电子数。在这里我们已假设强晶场极限适用(即 a_1-t_2 分裂远大于电子间的相互作用),而且也假设电子在填充 t_2 能级之前必先填充 a_1 能级。

表 3-3　在Ⅳ族、Ⅲ—Ⅴ族、Ⅱ—Ⅳ族、Ⅰ—Ⅶ族中构筑空位电荷状态的电子占有情况($a_1^m t_2^n$)

m	n	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	
2	6	−	=	≡					
2	5	**0**		=					Jahn-Teller
2	4		0		=				Jahn-Teller
2	3			**0**	−				Jahn-Teller
2	2				0				Jahn-Teller
2	1				**+**	0			Jahn-Teller
2	0				++	−	0		Jahn-Teller
1	0						**+**	**0**	
0	0						++	+	

以黑印刷体标识的是实验观察到的电子占有情况

· p. 136 ·

对空位来说,轨道简并只在 $n=1$ 到 5 这些已部分填充的 t_2 壳层上才能发生。而在其它壳层上,不会出现 Jahn-Teller 对称性降低的畸变,因此我们可以预料这种缺陷是完全 T_d 对称的。这已由Ⅱ—Ⅵ族材料中的 $V_{Ⅵ}^{+}$ 和Ⅰ—Ⅶ族碱金属卤化物中的 $V_{Ⅶ}^{0}$[F 中心(Klick,1972)]直接证实,也由Ⅱ—Ⅵ族材料中的(图 3-9)$V_{Ⅱ}$ 和硅中的(图 3-2)$V_{Ⅳ}^{++}$ 间接推出。因此我们预料半导体中的 $V_{Ⅲ}^{-3}$,$V_{Ⅴ}^{-}$ 和 $V_{Ⅵ}^{0,+,++}$ 也是完全 T_d 对称的。

另一方面,我们能够预料表中在 t_2 能级得到部分填充的其它的情况下会发生对称性下降的 Jahn-Teller 畸变。Ⅱ—Ⅵ族材料中的金属空位和硅中的空位已证实了这一点。碱金属卤化物的极端情形 $V_{Ⅰ}^{0}$[V_F 中心(Kabler,1972)]也证实了这一点。然后让我们来考虑Ⅲ—Ⅴ族半导体中的Ⅲ族空位。表Ⅱ预计 $V_{Ⅲ}^{-3}$ 是以完全 T_d 对称形式而稳定存在,但是对 $V_{Ⅲ}^{=}$ 和少一负电荷的荷态的离子化将产生 Jahn-Teller 畸变,该畸变随着从 $a_1^2t_2^5$ 到 $a_1^2t_2^4$ 的离子化而逐步增加。这为从理论上预测(式 3-10 中)GaAs 的 Ga 空位提供了明显的物理来源。正像 $V_{Ⅲ}^{-}$ 一样(都是 $a_1^2t_2^5$),$V_{Ⅲ}^{-}$ 也有一个邻近 As 的固有三角畸变发生。该畸变随着进一步的离子化而增加,As 原子也被挤入 Ga 位置而留下一相邻的 As 空位。

和这种简单的情况相反,观察到的 GaP 中的中性 Ga 空位尽管它的结构为 $a_1^2t_2^3$,但它具有完全对称的高自旋 $S=3/2$。对此有两种可能性:一种如 3.4.2 节中所说,在这种情况下,电子间的相互作用超过了 Jahn-Teller 畸变能;另一种可能性是观察到的是受激的亚稳态。已计算的 GaAs 中的大晶格弛豫能更倾向于第二种解释。

3.5.2.2　填隙

在表 3-4 中,我们给出了预测的基体填隙的相应 a_1(s)和 t_2(p)的占有情况。正如我们预测的一样,具有 $a_1^1t_2^0$ 位形的 Zn_i^+ 和 Ga_i^{++} 的两个实验结果,都是完全 T_d 对称的。实验上唯一观察到的例外情况是在碱土卤化物中填隙卤素原子[H 中心(Kabler,1972)]和我们

预测的 $a_1^2t_2^5$ 位形有严重畸变。

表 3-4　在Ⅳ、Ⅲ—Ⅴ、Ⅱ—Ⅳ族、Ⅰ—Ⅶ族中基体填隙原子电荷状态的电子占有情况($a_1^mt_2^n$)

m	n	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	
2	6								
2	5							**0**	Jahn-Teller
2	4						0		Jahn-Teller
2	3				−	0	+		Jahn-Teller
2	2				0	+	++		Jahn-Teller
2	1			0	+	++			
2	0		0	+	++				
1	0	0	+	++					
0	0	+	++						

以黑印刷体标识的是实验观察到的结果。

• p.137 •

这种分子轨道方法也为理论上预测填隙硅的性质提供了逻辑解释。预测的 Si_i^{++} 的四面体体中心位置可以从它的 $a_1^2t_2^0$ 结构推出。t_2 轨道部分填充的结果自然使得它以 Si^- 和 Si^0 离开这个位置。具有 $a_1^2t_2^2$ 位形的 Si_i^0 态的负 $-U$ 性质反映了对畸变的更强 Jahn-Teller 驱动力。对Ⅲ-Ⅴ族材料的Ⅴ族填隙和Ⅱ—Ⅵ族材料的Ⅵ族填隙，我们预计从表 3-4 中都可导出类似有趣的结果。

3.5.2.3　反位

在图 3-14(b)和(c)的辅助作用下，反位也可以纳入这个分子轨道图形中。在此，反位被视为简单的起替代作用的双重施主(或受主)，因此可以当作宿主原子对待，只是多了(或少了)两个核电荷。和通常的宿主原子一样，它们的 s 和 p 轨道各自相互作用，邻近的 a_1 和 t_2 空位轨道的成键态使其下降到价带，而反成键态则使其上升到导带，留下空带隙(如"医好"空位)。对 $V_Ⅲ$ 来说，增加的核电荷使其反成键态下降，a_1 态仍如图 3-14b 所示返回到导带中。至于 $Ⅲ_V$ 反位，减少的核电荷促使成键态 t_2 上升到带中，如图 3-14c 所示。

参考图 3-14c，理论上预测的式(3-9)中 $Ⅲ_V$ 反位的不稳定性就变得非常自然。两个负电荷态的 t_2 能级是填充的，Ⅲ族原子居留在Ⅴ族原子位置的中心。单离子化态 $Ⅲ_V^-$ 为 t_2^5 并有 Jahn-Teller 畸变，Ⅲ族原子沿着三角方向移向填隙位置。中性态 $Ⅲ_V^0$ 的 Jahn-Teller 耦化加倍，原子向填隙移动得更多。在 3.2.2.3 节的式(3-1)到(3-3)中，硅空位的 $-U$ 特性在中性态和两个负电荷态之间产生。

参照图 3-14c，$V_Ⅲ$ 反位有三种电荷状态：$V_Ⅲ^0(a_1^2)$，$V_Ⅲ^+(a_1^1)$ 和 $V_Ⅲ^{++}(a_1^0)$ 都是无畸变的。这再次被 EPR、ODMR 和 ODENDOR 对 $V_Ⅲ^+$ 态的研究直接证实。该图也为 3.4.1.1 节中描述过的理论上预料的孤立 $V_Ⅲ$ 反位的亚稳 EL2 行为提供了解释。导带中对 t_2 能级的双占据给中性缺陷($a_1^0t_2^2$)提供了一个激发态，该缺陷和上面的 $Ⅲ_V$ 反位具有相似的 Jahn-Teller 畸变方式，如图 3-13c 所示，Ⅴ族原子处于Ⅲ族原子的位置。这样，Jahn-Teller 畸变弛豫能不再足以克服 a_1-t_2 的激励能，因此形成了一个寿命较长的中性亚稳态。

3.5.2.4 其它本征缺陷

因此，这些简单的 a_1 和 t_2 分子轨道模型提供了一个清晰的框架，该框架不但对本章中讨论的有实验记载的本征缺陷的电子结构、晶格弛豫性能而且也对通过从头计算局域密度得到的但未能证实的金属态和亚稳态及负$-U$ 特性等性质取得显著的成功。

所以，它们也应该能为目前我们尚未发现的缺陷特性提供线索。譬如，让我们来考虑表 3-4 中的填隙。那些尚未得到验证的Ⅳ族、Ⅴ族、Ⅵ族填隙的大部分预料中的电子态都有部分 t_2 填充的态。这就表明像对预料中的硅填隙一样，与电荷状态有关的大晶格弛豫依赖于电荷的变化，应被归因于电荷依赖性、复合增强迁移特性和可能的负$-U$ 特性。如在 3.4.4 节中已列举了 GaAs 中有关 As 填隙的电荷依赖性和复合增强迁移特性的事实。目前磁共振技术未能探测到这些填隙中的任何一个，可能是因为负$-U$ 特性导致的顺磁性的奇数电荷态的不稳定性所致。

· p.138 ·

从表 3-3 可以看出，在Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ族空位中，局部填充的 t_2 态在预想的荷电状态中占据主导地位。对Ⅱ族和Ⅳ族的空位来说，Jahn-Teller 畸变的重要性显然已经确立。表 3-3 也暗示了我们可以期望在Ⅲ族空位中有相同的结论。正如我们早就提及的那样，这意味着目前仅探测到的Ⅲ族空位 GaP 中的 V_{Ga}^0可能是在受激亚稳态位置上被观测到，因为有强的 Jahn-Teller 畸变，所以它的无畸变(T_d)的 $S=3/2$ 态并不代表它是基态。再次强调，对Ⅲ族空位来说，$-U$ 特性可能增加了磁共振探测的困难。

3.5.2.5 迁移势垒

已发现硅中的本征缺陷的迁移势垒能很小(～0－0.6eV)而且依赖于电荷状态。由于复合作用，硅中的两种本征缺陷的迁移都是无热的。对于化合物，一个子晶格上的运动受到另一子晶格上原子的阻挡，所以我们认为化合物半导体的迁移势要高些。这已被 ZnS 中的金属空位(1.04eV)、ZnSe 中的金属空位(1.26eV)、GaP 中的金属空位(～1.5eV)和 ZnSe 中的 Zn 填隙(～0.6－0.7eV)所证实。在所有的晶格大弛豫被认为和电荷态相关的情况下，我们可以预料强电荷态的依赖性和复合增强会对缺陷的扩散机制起作用。

3.6 致　　谢

这篇文章之所以能得以完成是受到了代号为 DMR-89-02572 的国家自然科学基金和代号为 N000014-90-1264 的海军电子和固态研究机关项目的资助。

3.7 参 考 文 献

Ammerlaan, C. A. J., Sprenger, M., Van Kemp, R., Van Wezep, D. A. (1985), in: *Microscopic Identification of Electronic Defects in Semiconductors:* Johnson, N. M., Bishop, S. G., Watkins, G. D. (Eds.). Pittsburgh: Mat. Res. Soc., Vol. 46, p. 227.

Anderson, P. W. (1975), *Phys. Rev. Lett. 34*, 953.

Baraff, G. A., Kane, E. O., Schlüter, M. (1979), *Phys. Rev. Lett. 43*, 956.

Baraff, G., Schlüter, M. (1979), *Phys. Rev. B19*, 4965.

Baraff, G. A., Kane, E. O., Schlüter, M. (1980a), *Phys. Rev. B21*, 5662.

Baraff, G. A., Kane, E. O., Schlüter, M. (1980b), *Phys. Rev. B21*, 3563.

Baraff, G. A., Schlüter, M. (1984), *Phys. Rev. B30*, 3460.

Baraff, G. A., Schlüter, M. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55*, 1327.

Bar-Yam, Y., Joannopoulos, J. D. (1984), *Phys. Rev. B30*, 2216.

Bar-Yam, Y., Joannopoulos, J. D. (1985), in: *Thirteenth International Conference on Semiconductors:* Kimerling, L. C., Parsey, J. M. Jr. (Eds.). Warrendale: A.I.M.E., Vol. 14a, p. 261.

Bar-Yam, Y., Joannopoulos, J. D. (1986), *Mat. Sci. Forum 10–12*, 19.

Beall, R. B., Newman, R. C., Whitehouse, J. E., Woodhead, J. (1984), *J. Phys. C. 17*, L963.

Bean, A. R., Newman, R. C. (1971), *Solid State Commun. 9*, 271.

Bemski, G. (1959), *J. Appl. Phys. 30*, 1195.

Bernholc, J., Lipari, N. O., Pantelides, S. T. (1980), *Phys. Rev. B21*, 3545.

Bourgoin, J. C., Corbett, J. W. (1978), *Rad. Eff. 36*, 157.

Brelot, A., Charlemagne, J. (1971), in: *Radiation Effects in Semiconductors:* Corbett, J. W., Watkins, G. D. (Eds.). London: Gordon and Breach, p. 161.

Bourgoin, J. C., von Bardeleben, H. J., Stievenard, D. (1988), *J. Appl. Phys. 64*, R65.

Brower, K. L. (1971), *Phys. Rev. B4*, 1968.

Brower, K. L. (1972), *Phys. Rev. B5*, 4274.

Brower, K. L. (1974), *Phys. Rev. B9*, 2607.

Car, R., Kelly, P. J., Oshiyama, A., Pantelides, S. T. (1985), in: *Thirteenth International Conference on Defects in Semiconductors:* Kimerling, L. C., Parsey, J. M. Jr. (Eds.). Warrendale: A.I.M.E., p. 269.

Cavenett, B. C. (1981), *Adv. Phys. 30*, 475.

Chadi, D. J., Chang, K. J. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 2187.

Chappell, S. P., Newman, R. C. (1987), *Semicond. Sci. Technol. 2*, 691.

Chen, W. M., Monemar, B. (1989), *Phys. Rev. B40*, 1365.

Chen, W. M., Monemar, B., Pistol, M. E. (1989), *Mat. Sci. Forum 38–41*, 899.

Cheng, L. J., Corelli, J. C., Corbett, J. W., Watkins, G. D. (1966), *Phys. Rev. 152*, 761.

Corbett, J. W., Watkins, G. D., Chrenko, R. M., McDonald, R. S. (1961), *Phys. Rev. 121*, 1015.

Corbett, J. W., Watkins, G. D. (1965), *Phys. Rev. 138*, A555.

Corbett, J. W. (1966), *Electron Radiation Damage in Semiconductors and Metals*. New York: Academic Press.

Dabrowski, J., Scheffler, M. (1989), *Phys. Rev. B40*, 10391.

Davies, G. (1988), *Mat. Sci. Forum 38–41*, 151.

Davies, G., Lightowlers, E. C., Newman, R. C., Oates, A. C. (1987), *Semicond. Sci. Technol. 2*, 524.

Deiri, M., Kana-ah, A., Cavenett, B. C., Kennedy, T. A., Wilsey, N. D. (1984), *J. Phys. C 17*, L793.

deWit, J. G., Sieverts, E. G., Ammerlaan, C. A. J. (1976), *Phys. Rev. B14*, 3494.

DuVarney, R. C., Garrison, A. K., Thorland, R. H. (1969), *Phys. Rev. 188*, 657.

Elkin, E. L., Watkins, G. D. (1968), *Phys. Rev. 174*, 881.

Elliot, K. R., Holmes, D. E., Chen, R. T., Kirkpatrick, C. G. (1982), *App. Phys. Lett. 40*, 898.

Gal, M., Cavenett, B. C., Smith, P. (1979), *Phys. Rev. Lett. 43*, 1611.

Galland, D., Hervé, A. (1970), *Phys. Lett. A 33*, 1.

Galland, D., Hervé, A. (1974), *Solid State Commun. 14*, 953.

Garrison, A. K., DuVarney, R. C. (1973), *Phys. Rev. B7*, 4689.

Gislason, H. P., Sun, H., Rong, F., Watkins, G. D. (1990), in: *The Physics of Semiconductors:* Anastassakis, E. M., Joannopoulos, J. D. (Eds.). Singapore: World Scientific, Vol. I, p. 666.

Gledhill, G. A., Newman, R. C., Woodhead, J. (1984), *J. Phys. C 17*, L301.

Godlewski, M., Monemar, B. (1988), *Phys. Rev. B37*, 2752.

Godlewski, M., Chen, W. M., Monemar, B. (1989), *Defect and Diffusion Forum 62/63*, 107.

Gonzalez, C., Galland, D., Herve, A. (1975), *Phys. Stat. Sol. B72*, 309.

Hage, J., Niklas, J. R., Spaeth, J.-M. (1986), *Materials Science Forum 10–12*, 259.

Harris, R. D., Watkins, G. D. (1984), *J. Elec. Mater. 14*, 799.

Harris, R. D., Newton, J. L., Watkins, G. D. (1987), *Phys. Rev. B36*, 1094.

Hervé, A., Maffeo, B. (1970), *Phys. Lett. A 32*, 247.

Hoinkis, M., Weber, E. R. (1989), *Phys. Rev. B40*, 3872.

Holton, W. C., deWitt, M., Estle, T. L. (1966), in: *International Symposium on Luminescence:* Riehl, N., Kallmann, H. (Eds.). Munich: Verlag Karl Thiemig KG, p. 454.

Jahn, H. A., Teller, E. (1937), *Proc. Roy. Soc. A161*, 220.

Jeon, D. Y., Gislason, H. P., Watkins, G. D. (1986), *Mat. Sci. Forum 10–12*, 851.

Jeon, D. Y., Gislason, H. P., Donegan, J. F., Watkins, G. D. (1987), *Phys. Rev. B36*, 1324.
Jeon, D. Y. (1988), Ph. D. dissertation, Lehigh University, unpublished.
Kabler, M. N. (1972), in: *Point Defects in Solids*, Vol I: *General and Ionic Crystals:* Crawford, J. H. Jr., Slifkin, L. M. (Eds.). New York: Plenum, Ch. 6.
Kaminska, M., Skowronski, M., Kuszko, W. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55*, 2204.
Kana-ah, A., Deiri, M., Cavenett, B. C., Wilsey, N. D., Kennedy, T. A. (1985), *J. Phys. C 18*, L619.
Kaufmann, U., Schneider, J., Räuber, A. (1976), *App. Phys. Lett. 29*, 312.
Kaufmann, U., Schneider, J., Worner, R., Kennedy, T. A., Wilsey, N. D. (1981), *J. Phys. C 14*, L951.
Kaxiras, E., Pandey, K. C. (1989), *Phys. Rev. B40*, 8020.
Kennedy, T. A., Wilsey, N. D. (1978), in: *Defects and Radiation Effects in Semiconductors:* Albany, J. H. (Ed.). London: Inst. Phys., Conf. Se. No. 46, 375.
Kennedy, T. A., Wilsey, N. D. (1981), *Phys. Rev. B23*, 6585.
Kennedy, T. A., Wilsey, N. D., Krebs, J. J., Stauss, G. H. (1983), *Phys. Rev. Lett. 50*, 1281.
Kennedy, T. A., Wilsey, N. D. (1984), *App. Phys. Lett. 44*, 1089.
Kennedy, T. A., Wilsey, N. D., Klein, P. B., Henry, R. L. (1986), *Mat. Sci. Forum 10–12*, 271.
Kennedy, T. A., Magno, R., Spencer, M G. (1988), *Phys. Rev. B37*, 6325.
Killoran, N., Cavenett, B. C., Godlewski, M., Kennedy, T. A., Wilsey, N. D. (1982), *J. Phys. C 15*, L723.
Kimerling, L. C. (1977), in: *Radiation Effects in Semiconductors:* Urli, N. B., Corbett, J. W. (Eds.). London: Inst. Phys., Conf. Se. No. 46, p. 221.
Kimerling, L. C. (1978), *Solid State Elec. 21*, 1391.
Kimerling, L. C., Asom, M. T., Benton, J. L., Devrinsky, P. J., Caefer, C. E. (1989), *Mat. Sci. Forum 38–41*, 141.
Klick, C. C. (1972), in: *Point Defects in Solids, Vol 1 General and Ionic Crystals:* Crawford, J. H. Jr., Slifkin, L. M. (Eds.). New York: Plenum, Ch. 5.
Lannoo, M., Bourgoin, J. (1981), *Point Defects in Semiconductors I*. Berlin: Springer-Verlag.
Lannoo, M., Baraff, G., Schlüter, M. (1981), *Phys. Rev. B24*, 945.
Lannoo, M. (1983), *Phys. Rev. B28*, 2403.
Lee, K M., LeSi, D., Watkins, G. D. (1980), *Solid State Commun. 35*, 527.
Lee, K. M., LeSi, D., Watkins, G. D. (1981), in: *Defects and Irradiation Effects in Semiconductors 1980:* Hasiguti, R. R. (Ed.). London: Inst. Phys., Conf. Se. No. 59, 353.
Lee, K. M., O'Donnell, K. P., Watkins, G. D. (1982), *Solid State Commun. 91*, 881.
Lee, K. M. (1983), Ph. D. dissertation, Lehigh University, unpublished.
Lee, K. M. (1988), in: *Defects in Electronic Materials:* Stavola, M., Pearton, S. J., Davies, G. (Eds.). Pittsburgh: Mat. Res. Soc., Vol. 104, 449.
Maffeo, B., Hervé, A., Cox, R. (1970), *Solid State Commun. 8*, 1205
Maffeo, B., Hervé, A., Rius, G., Santier, C., Picard, R. (1972), *Solid State Commun. 10*, 1205.
Maffeo, B., Hervé, A. (1976), *Phys Rev. B13*, 1940.
Malvido, J. C., Whitten, J. L. (1982), *Phys. Rev. B26*, 4458.
Martin, G. M., Markram-Ebeid, S. (1986), in: *Deep Centers in Semiconductors:* Pantelides, S. T. (Ed.). New York: Gordon and Breach, Ch. 6.
Massarani, B., Bourgoin, J. C. (1986), *Phys. Rev. B34*, 2470.
Meyer, B. K., Hofmann, D. M., Niklas, J. R., Spaeth, J. M. (1987), *Phys. Rev. B36*, 1332.
Mooney, P.M., Kennedy, T. A. (1984), *J. Phys. C 17*, 6277.
Newman, R. C., Woodhead, J. (1984), *J. Phys. C 17*, 1405.
Newton, J. L., Chatterjee, A. P., Harris, R. D., Watkins, G. D. (1983), *Physica 116B*, 219.
Nicholls, J. E., Dunstan, D. J., Davies, J. J. (1978), *Semicond. Insul. 4*, 119.
Niklas, J. R., Spaeth, J. M., Watkins, G. D. (1985), in: *Microscopic Identification of Electronic Defects in Semiconductors:* Johnson, N. M., Bishop, S. G., Watkins, G. D. (Eds.). Pittsburgh: Mat. Res. Soc., Vol. 46, p. 237.
O'Donnell, K. P., Lee, K. M., Watkins, G. D. (1982), *Solid. State Commun. 44*, 1015.
Pons, D., Bourgoin, J. C. (1981), *Phys. Rev. Lett. 18*, 1293.
Pons, D., Bourgoin, J. C. (1985), *J. Phys. C 18*, 3839.
Rong, F., Watkins, G. D. (1986a), *Phys. Rev. Lett 56*, 2310
Rong, F., Watkins, G. D. (1986b), *Mat. Sci. Forum 10–12*, 827.
Rong, F., Watkins, G. D. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 1486.
Rong, F., Barry, W. A., Donegan, J. F., Watkins, G. D. (1988), *Phys. Rev. B37*, 4329.
Roos, G., Schoner, A., Penal, G., Krambrock, K., Meyer, B. K., Spaeth, J. M., Wagner, J. (1989), *Mat. Sci. Forum 38–41*, 951.
Schirmer, O. F., Schnadt, R. (1976), *Solid State Commun. 18*, 1345.
Schneider, J., Räuber, A. (1967), *Solid State Commun. 5*, 779.
Shono, Y. (1979), *J. Phys. Soc. Jpn. 47*, 590.
Sieverts, E. G., Muller, S. H., Ammerlaan, C. A. J. (1978), *Phys. Rev. B18*, 6834.
Smargiassi, E., Car, R. (1990), *Bull. Am. Phys. Soc. 35*, 621.
Smith, J. M., Vehse, W. H. (1970), *Phys. Lett. A 31*, 147.
Song, L. W., Zhan, X. D., Benson, B. W., Watkins, G. D. (1988), *Phys. Rev. B42*, 5765.
Song, L. W., Watkins, G. D. (1990), *Phys. Rev. B42*, 5759.
Spaeth, J. M. (1986), *Mat. Sci. Forum 10–12*, 505.
Spaeth, J. M. (1990), private communication.
Sprenger, M., Muller, S. H., Ammerlaan, C. A. J. (1983), *Physica 116B*, 224.
Sprenger, M., van Kemp, R., Sieverts, E. G., Ammer-

laan, C. A. J. (1985), in: Thirteenth International Conference on Defects Semiconductors: Kimerling, L. C., Parsey, J. M. Jr. (Eds.). Warrendale, A.I.M.E., Vol. 14a, 815.

Stievenard, D., Bourgoin, J. C. (1986), *Phys. Rev. B33*, 8410.

Stievenard, D., Boddaert, X., Bourgoin, J. C. (1986), *Phys. Rev. B34*, 4048.

Stoneham, A. M. (1975), *Theory of Defects in Solids*. Oxford: Clarendon Press, Ch. 27.

Sturge, M. D. (1967), in: *Solid State Physics, Vol. 20:* Seitz, F., Turnbull, D., Ehrenreich, H. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 91–211.

Tan, T. Y., Gösele, U. (1985), *Appl. Phys. A37*, 1.

Taylor, A. L., Filipovich, G., Lindeberg, G. K. (1970), *Solid State Commun. 8*, 1359.

Taylor, A. L., Filipovich, G., Lindberg, G. K. (1971), *Solid State Commun. 9*, 945.

Tipping, A. K., Newman, R. C. (1987), *Semicond. Sci. Technol. 2*, 389.

Trautman, P., Walczak, J. P., Baranowski, J. M. (1990), *Phys. Rev. B41*, 3074.

Trombetta, J. M., Watkins, G. D. (1987), *Appl. Phys. Lett. 51*, 1103.

Troxell, J. R., Chatterjee, A. P., Watkins, G. D., Kimerling, L. C. (1979), *Phys. Rev. B19*, 5336.

Troxell, J. R. (1979), Ph. D. dissertation, Lehigh University, unpublished.

Troxell, J. R., Watkins, G. D. (1980), *Phys. Rev. B22*, 921.

Von Bardeleben, H. J., Bourgoin, J. C. (1986), *Phys. Rev. B33*, 2890.

Von Bardeleben, H. J., Stievenard, D., Deresmes, D., Huber, A., Bourgoin, J. C. (1986), *Phys. Rev. B34*, 7192.

Watkins, G. D., Corbett, J. W. (1961), *Phys. Rev. 121*, 1001.

Watkins, G. D. (1964), in: *Radiation Damage in Semiconductors*, Paris: Dunod, 97.

Watkins, G. D., Corbett, J. W. (1964), *Phys. Rev. 134*, A 1359.

Watkins, G. D., Corbett, J. W. (1965), *Phys. Rev. 138*, A 543.

Watkins, G. D. (1967), *Phys. Rev. 155*, 802.

Watkins, G. D. (1969), *IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-16*, 13.

Watkins, G. D. (1971), in: *Radiation Effects in Semiconductors:* Corbett, J. W., Watkins, G. D. (Eds.). New York: Gordon and Breach, 301.

Watkins, G. D. (1974), *Phys., Rev. Lett. 33*, 223.

Watkins, G. D. (1975a), in: *Point Defects in Solids*, Vol 2: *Semiconductors and Molecular Crystals:* Crawford, J. H. Jr., Slifkin, L. M. (Eds.) New York: Plenum, pp. 333–392.

Watkins, G. D. (1975b), in: *Lattice Defects in Semiconductors 1974:* Huntley, F. A. (Ed.). London: Inst. Phys. Conf. Se. No. 23, 1.

Watkins, G. D. (1975c), *Phys. Rev. B12*, 4383.

Watkins, G. D. (1975d), *Phys. Rev. B12*, 5824.

Watkins, G. D. (1975e), in: *Lattice Defects in Semiconductors 1974:* Huntley, F. A. (Ed.). London: Inst. Phys., Conf. Se. No. 23, 338.

Watkins, G. D. (1975f), *Intrinsic Defects in II–VI Compounds* (ARL TR 75-0011). Clearinghouse, Springfield, VA 22151 USA: National Technical Information Services.

Watkins, G. D. (1976), *Phys. Rev. B13*, 2511.

Watkins, G. D., Brower, K. L. (1976), *Phys. Rev. Lett 36*, 1329.

Watkins, G. D. (1977), in: *Radiation Effects in Semiconductors 1976:* Urli, N. B., Corbett, J. W. (Eds.). London: Inst. Phys., Conf. Se. No. 31, 95.

Watkins, G. D., Troxell, J. R., Chatterjee, A. P. (1979), in: *Defects and Radiation Effects in Semiconductors 1978:* Albany, J. H. (Ed.). London: Inst. Phys., Conf. Se. No. 46, p. 16.

Watkins, G. D., Troxell, J. R. (1980), *Phys. Rev. Lett. 44*, 593.

Watkins, G. D., Chatterjee, A. P., Harris, R. D., Troxell, J. R. (1983), *Semicond. Insul. 5*, 321.

Watkins, G. D. (1983), *Physica 117B–118B*, 9.

Watkins, G. D. (1984), in: *Festkörperprobleme XXIV:* Grosse, P. (Ed.). Braunschweig: Vieweg, pp. 163–189.

Watkins, G. D. (1986), in: *Deep Centers in Semiconductors*, Pantelides, S. (Ed.). New York: Gordon and Breach, pp. 147–183.

Watkins, G. D., Rong, F., Barry, W. A., Donegan, J. F. (1988), in: *Defects in Electronic Materials:* Stavola, M., Pearton, S. J., Davies, G. (Eds.). Pittsburgh: Mat. Res. Soc., Vol. 104, 3.

Watkins, G. D. (1989), *Rad. Eff. and Defects in Sol. 111 & 112*, 487.

Watkins, G. D. (1990a), in: *Defect Control in Semiconductors:* Sumino, K. (Ed.). Amsterdam: North Holland, Vol. I, pp. 933–941.

Watkins, G. D. (1990b), in: *Atomic Processes Induced by Electronic Excitation in Non-Metallic Solids:* Itoh, N., Fowler, W. B. (Eds.). Singapore: World Scientific, pp. 149–166.

Weber, E. R., Omling, P. (1985), in: *Festkörperprobleme XXV:* Grosse, P. (Ed.). Braunschweig: Vieweg, p. 623.

Woodhead, J., Newman, R. C., Grant, I., Rumsby, D., Ware, R. M. (1983), *J. Phys. C 16*, 5523.

Yu, P. W. (1983), *Phys. Rev. B27*, 7779.

Zhan, X. D., Watkins, G. D. (1991). *Appl. Phys. Lett.*, in press.

Zhang, S. B., Chadi, D. J. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 1789.

一般阅读资料

Bourgoin, J. C., von Bardeleben, H. J., Stievenard, D. (1988), "Native defects in gallium arsenide", *J. Appl. Phys. 64*, R65–R91.

Pons, D., Bourgoin, J. C. (1985), "Irradiation-induced defects in GaAs", *J. Phys. C. Solid State Phys. 18*, 3839–3871.

Watkins, G. D., "EPR Studies of Lattice Defects in Semiconductors", in: *Defects and their Structures in Nonmetallic Solids (1976):* Henderson, B.,

Hughes, A. E. (Eds.). New York: Plenum, pp. 203–220.
Watkins, G. D. (1983), "Deep Levels in Semiconductors", *Physics 117B 118B*, 9 15.
Watkins, G. D. (1984), "Negative-U Properties for Defects in Solids", in: *Festkörperprobleme XXIV:* Grosse, P. (Ed.). Braunschweig: Vieweg, pp. 163–189.
Watkins, G. D. (1986), "The Lattice Vacancy in Silicon", in: *Deep Centers in Semiconductors:* Pantelides, S. (Ed.). New York: Gordon and Breach, pp. 147–183.
Watkins, G. D. (1990a), "Intrinsic Defects on the Metal Sublattice in ZnSe", in: *Defect Control in Semiconductors:* Sumino, K. (Ed.). Amsterdam: North Holland, Vol. I, pp. 933–941.

4　半导体中的深中心

Helmut Feichtinger
Institut für Experimentalphysik der Karl-Franzens-Universität, Graz, Austria
（肖　锋译　甘骏人校）

目录

符号和缩写表

符号	含义
A	超精细参数
$\boldsymbol{B}$	磁场
D^0, D^+	中性施主和电离施主
E_a, E_e	吸收能和发射能
E_b	配对结合能
E_B	俘获率势垒高度
E_C, E_V	导带边能量和价带边能量
E_D	浅施主结合能
E_f	费米能量，相对于 E_C 或 E_V
E_m	迁移能
E_n	n 态声子能
E_{opt}, E_{th}	光电离能和热电离能
$E^{q/q-1}$	占有能级
$E_{q,q-1}$	加入一个电子时能量变化
E_R	晶格弛豫能
E_{ZP}	零声子跃迁能
$\Delta E^{(i,j)}$	跃迁能
e^-	电子
G	吉布斯自由焓
$\Delta G^{q/q+1}$	电离的标准化学势
g	光谱分裂因子
g_q	简并因子
$H(q)$	焓
$\Delta H^{q/q+1}$	电离焓
h	普朗克常量
$\hbar$	约化的普朗克常量
$\boldsymbol{I}$	原子核自旋
$\boldsymbol{J}$	总角动量
k	玻尔兹曼常量
$\boldsymbol{k}$	波矢
$\boldsymbol{L}$	轨道角动量
M, m	轨道量子数和核量子数

N_A, N_D	受主浓度和施主浓度
$N_{C,V}$	有效态密度
p	压力
p	空穴浓度
Q	结构坐标
q	缺陷的电荷状态
S	Huang-Rhys 因子
$S(q)$	熵
$\mathbf{S}$	电子总自旋
$\Delta S^{q/q+1}$	电离熵
T	温度
U	Mott-Hubbard 相关能量
V	晶体体积
$V(\mathbf{r})$	缺陷势能
v	阴离子-阳离子转换矩阵元素
$\langle v \rangle_{n,p}$	平均热速度
x	克分子分数
Z	价数
η	辐射复合速率和总复合速率之比
μ_e	电子的化学势
ν	频率
$\sigma_{n,p}$	电子(n)或空穴(p)的热俘获横截面
$\sigma^0_{n,p}$	光截面
τ_r, τ_{nr}	辐射寿命和非辐射寿命
φ	光子通量
ω	角频率
DLTS	深能级瞬态谱
DRAM	动态随机存储器
EMT	有效质量理论
ENDOR	电子-核子双共振
EPR	电子顺磁共振
EXAFS	广延 X 射线吸收精细结构光谱学
FIR	远红外光谱学
FTIR	傅里叶变换红外光谱
LDOS	局域态密度
LED	发光二极管
LLR	大晶格弛豫
LMTO-ASA	原子球近似下的线性 muffin-tin 轨道
MOD-FET	调制场效应晶体管

MOS	金属氧化物半导体
NAA	中子活化分析
ODMR	光测磁共振
OSB	Ourmazd-Schroter-Bourret 模型
PTIS	光热电离谱
TD	热施主
VLSI	超大规模集成
YLID	Y-型热施主核心

· p. 146 ·

4.1 引 言

4.1.1 浅杂质和深杂质:工艺和物理相关性

在半导体缺陷中,那些广泛用做掺杂剂以控制半导体的导电类型和电阻率的杂质,称为"浅"施主或"浅"受主。它们的电离能与给定半导体的基本带隙相比甚小(图 4-1)。因此,在室温直至相当低的温度下,浅施主耗尽了电子,浅受主耗尽了空穴。

这些中心可用有效质量理论(EMT)来理解(Kohn,1957,Pantelides,1978)。采用两个基本假设后,可以把浅杂质的边界状态方程约简为一个类氢的 Schrodinger 方程,其中势能 $V(\boldsymbol{r})$ 是一个屏蔽的 Coulomb 势,自由电子质量则用一个有效质量取代,这个有效质量与嵌入了孤立缺陷的基体的能带结构有关(见本卷第一章)。

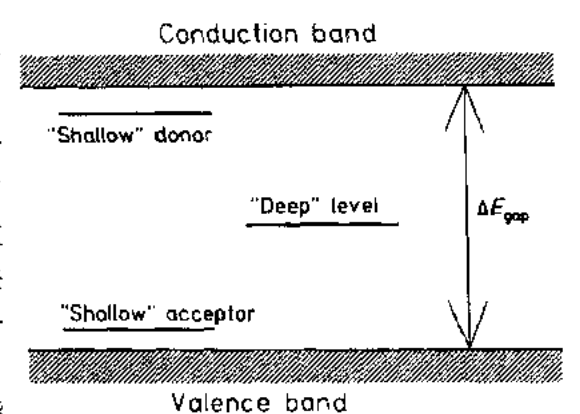


图 4-1 简化的能级图和电离能

原则上,这两个假设要求:1) 结合能要小,并且结合能在距缺陷满足静态介质屏蔽的距离内两个晶格点间的变化非常缓慢。2)粒子波函数在 $\boldsymbol{k}$ 空间中是局域化的。因此,边界状态可以仅由最近的带边态得出。对于一个浅替位杂质,有效质量理论给出了一个类氢的 Rydberg 系,该系止于导带边(对施主而言)或价带边(对受主而言)的能量。

施主的结合能有如下形式:

$$E_{\mathrm{D}} = \frac{Z^2 e^4 m_e^*}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 2h^2} \frac{1}{n^2} \tag{4-1}$$

即使 1s 基态对应的玻尔半径,也达到几个晶格常数。根据固定基质的方程(4-1)的简化图形,不同浅中心的 Redberg 系应该具有相似的结构。

至于图 4-1 中的"深"能级,容易发现,在稳态下深中心的电活性取决于浅掺杂和温度。例如,如果图 4-1 中所示的浓度为 N_{D} 的杂质是作为 p 型材料中的深施主,那么,它将补偿浅受主直到 $N_{\mathrm{A}}-N_{\mathrm{D}}=p$,其中 p 是室温下的自由空穴浓度。如果同样的杂质掺杂在 n 型材料中,那么,实际上将没有什么影响,除非本底浅掺杂与深施主浓度相比可以忽略不计。否则,杂质将会或多或少根据温度来增大自由电子的浓度。

如果深杂质在禁带的下半区作为受主,相似的结论依然成立。因此,可清楚地看出,深中心可以影响半导体的电阻率,甚至在极端情况下可以影响半导体的类型。

· p. 147 ·

然而,如果这些作用不是人们所期望的,那么可以通过使深杂质沾污物远低于基体浅掺杂来避免。但在半导体中,即使少量深杂质也会大大影响半导体器件中的一个重要参数:载流子寿命。这是由于无辐射复合最容易通过深中心来进行,因为它们既可以和导带,

也可以和价带交换载流子。但是，深杂质(例如金和铂)的这些效应，可用在如可控硅这样的快速开关器件中，来减少少数载流子寿命(Lisiak 和 Milnes，1975)。同样，深中心可用于光电导体和红外探测器中的非本征光致激发(Sze，1981；Sclar，1981)。对发光二极管(LED)来说，可以利用和磷等电子结构的替位杂质氮来大大提高非直接跃迁材料如 GaP 中的量子效率。另一方面，辐射复合速率和总复合速率之比 η 等于：

$$\eta = \frac{\tau_{nr}^{-1}}{(\tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1})} \tag{4-2}$$

其中，下标 nr 和 r 分别代表非辐射和辐射寿命。在非直接跃迁材料中，经常有 $\tau_r \gg \tau_{nr}$。在 GaP 的情况下，LED 的主要缺陷来自于两个不完全相同的深中心的非辐射复合(Peaker 和 Hamilton，1986)。

在现代 VLSI 工艺中，深杂质可以引起严重的器件问题，因为它们可以分别在耗尽-未耗尽区成为产生-复合中心。因此，双极型和 MOS 器件的一系列参数都变差了(Keenan 和 Larrabee，1983)。除了由深中心的电子活动引起的有害效应外，深中心沉积在有源层时还导致(即使以非电活性形式)扩散长度减小，漏电增大，反向击穿电压变低变缓。最近发现，在硅 MOS DRAM 制造过程中，栅氧化膜退化很大程度是由于单晶内在重金属沾污物(特别是快扩散类，如 Cu，Pd，Ni)之间的相互作用(Bergholz 等，1989)。器件制造中集成度的不断增大，要求初始硅材料中的金属浓度远低 $10^{12}cm^{-3}$。

由以上几个例子可以看出，从物理上理解深杂质，对开发半导体材料和器件的科学家以及工程师，是非常必要的。

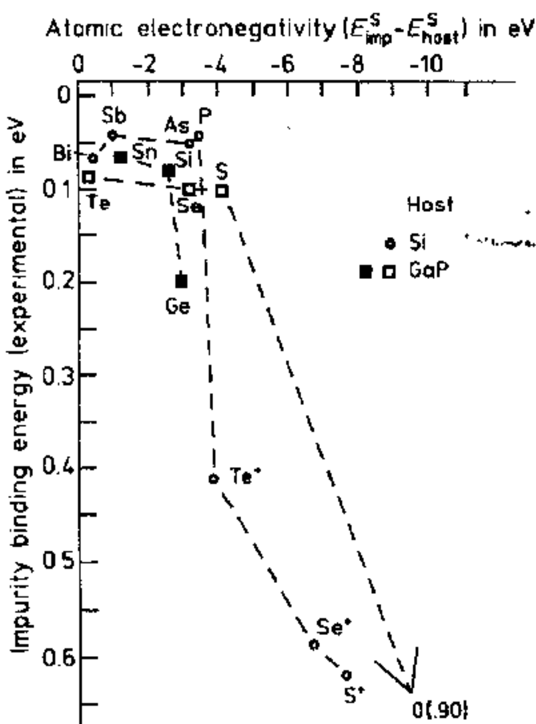


图 4-2 Si 和 GaP 中施主的实验电离能(■：阳离子位置□：阴离子位置)与中心晶格杂质势强度的关系。后者以杂质原子的 s 轨道能量(E^s_{imp})和被替代的宿主原子的 s 轨道能量(E^s_{host})之差的形式给出(摘自 Vogl，1984)

深中心的深电离能级基本上反映了深中心的物理本质，但还远不完全。尽管如此，一个初浅的方法是从浅中心开始。在浅中心中，短程中心晶胞势造成了化学移位，特别是基态项的移位，因此，决定了在相当小电离能时的化学趋势。当能级变深时，增大的短程势趋向于把粒子波函数限制在缺陷附近。最后，可达到这种情况，一个粒子至少是在它的基态，被短程势唯一束缚；而缺陷势的库仑部分的作用可以忽略不计。换句话说，与浅中心相反，深中心的束缚态是一个空间压缩态，因此在 $\boldsymbol{k}$ 空间是不定域的，不能由最近的带边态唯一得出(Hijalmarson 等，1980)。这个结论在图 4-2 中可看得很清楚。图 4-2 显示了对于不同的杂质-宿主系统，结合能(电离能，见 4.2.1 节)怎样随着中心晶格势而变化(Vogl，1984)。对于比较小的吸引中心晶胞势(浅中心)来说，结合能只稍微增加了一些，但对大的吸引中心晶胞势(深中心)，结合能急剧地增大。这个阈值

把区域分成两部分，在这两部分中，或者是长库仑尾束缚了电子，或者是短程中心晶胞势束缚了电子。

· p.148 ·

4.1.2 分辨问题和局域-非局域问题

深能级是由(代替了基质原子的)替位杂质引发的。这些替位杂质在元素周期表中并不是最靠近基质晶体原子的各种元素(对化合物半导体而言，不靠近组成化合物的所有原子)，但填隙杂质和缺陷相关物同样可能产生深能级。这时过渡金属对我们理解深杂质现象起着关键的作用。更一般地，对本征缺陷，比如空位和自填隙原子也是如此。因此，本征缺陷，它的电子结构，以及和其它杂质的第一级相互作用，将由 G. D. Matkins 在以后的章节中分别加以讨论。

从字面上讲，浅中心非常特殊，这由整理出的数据可以看出(例如 Sze，1981，P27)。巨大的杂质和缺陷系统引起严重的鉴别困难。这些系统可以在原子结构、基质中位置和键的对称性、固体的溶解度、扩散性、以及与基质晶体中其它本征的和非本征的缺陷的反应活性等上有千差万别。因此它们对各种实验技术的灵敏度差别很大。这个问题的一部分是一些现有实验技术所固有的，其中大部分在另一卷中(卷 2，材料特性)，以及各种关于深能级的综述文章中有所讨论(Bourgouin 和 Lannoo，1993；Kaufman 和 Schneider，1983；Clerjaud，1985；Landolt-Bornstein，1989)。

· p.149 ·

有些技术，例如质谱，Mösbauer 谱，中子激活分析(NAA)和广延 X 射线吸收精细结构谱(EXAFS)，能分辨基质材料中杂质的化学特性和它的全部成分，但一般不能区分各种缺陷的结构(孤立的，相关的，替位的，填隙的，电荷状态等)。另外一些技术，如电子顺磁共振(EPR)和电子-核双共振(ENDOR)，在一定情况下，能进一步鉴别不同的电荷状态和晶格结构。吸收和荧光技术，光测磁共振(ODMR)，光热电离谱(PTIS)，各种稳态技术，如霍尔效应和基于热活性的瞬态技术(例如深能级瞬态光谱(DLTS))都能测量深杂质的不同电子结构之间的跃迁，但往往不能决定一个缺陷的化学性质和组成。

克服这个问题的最好办法是把“指纹方法”同对缺陷种类的化学性质敏感的方法结合起来，把它们应用到不同的半导体试样中去。在本章中，混合技术如 ODMR (Carenett，1981)、光 EPR (Godlewski，1985)或 DLTS 监控的自旋相关的激发(Chen 和 Lang，1983)，都非常有用，因为它们同时把对一个缺陷结构的不同反应横向联系起来。例如，图 4-3 显示了铁在硅中形成的电离能级的一个生动的集合(Graff 和 Pieper，1981)。但是，填隙铁原子的能级被确定在比价带高 0.375eV，这是通过简单地把同一试样的中性填隙铁的 EPR 信号(化学特性)和霍尔效应数据(电离能)结

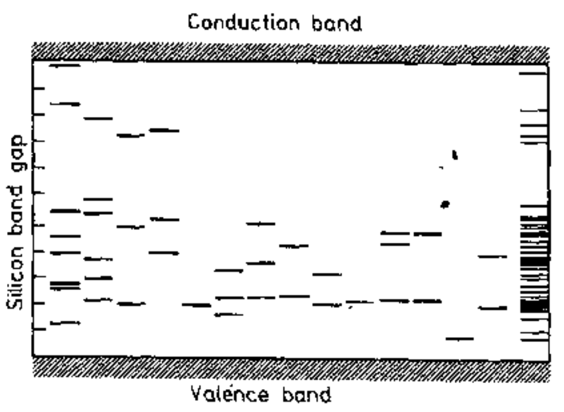


图 4-3 硅中铁的实验电离能(能级)的表示和鉴别问题的说明(引自 Graff 和 Pieper，1981)

合起来而得到的(Feichtinger 等,1978)。

正如上面指出的,深杂质的特性受这个中心与它周围基质原子之间相互作用的影响。对于这个相互作用,从实验数据中得到了一个相当矛盾的图像,尤以 3d 过渡金属族更为明显:

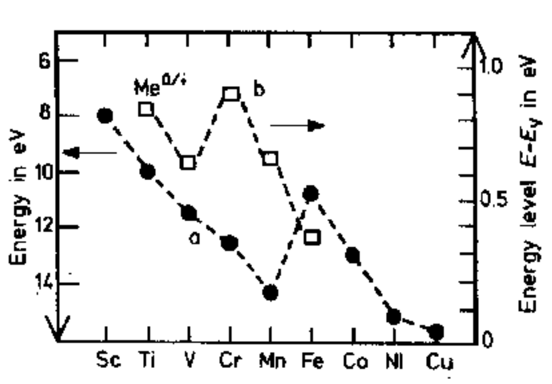


图 4-4 中性自由 3d 原子的实验 3d 电离能(a)和硅中填隙 3d 施主的能级(b)(引自 Feichtinger 等,1984)

1) 原子局域模型(Ludwig 和 Woodbery,1962)和 EPR 数据很吻合,表明了 3d 杂质的净自旋和自由离子一样遵循 Hund 定则。这个模型还被内部跃迁的多重谱线所支持,这个谱线与原子多重谱线相似,和自由离子的激发能范围大致相同(Kaufman 和 Schneider, 1983; Landolt-Bornestein, 1982)。

2) 离化能随原子序数变化的斜率随原子序数的增大显著降低。从这个事实得到一个模型,它认为非局域态与基质之间有强烈的相互作用(图 4-4)。由能量限制在各种半导体的禁带范围中(1eV 数量级)的不同电荷状态所导致的多重电离的出现,表明存在一个有效屏蔽机制,因此,有力地支持非局域模型。

· p. 150 ·

这里只给出了支持各种有争论的模型的实验数据中的最明显特征,不过这个难题即将更详细地予以描述(Zunger,1986)。

我们对深能级杂质的物理性质的一般知识来自对二个方面:一是用许多实验鉴别各种深能级,二是用电子结构理论成功地解决了深中心的上述互相矛盾的现象。

所以,用一些常用的图像表示例如能级图和结构坐标图外,本文的中心目的就是描述在电子结构问题上的不同研究途径,因为这对完整地理解以及强调各种模型有何共同点很有必要。

本文的剩余部分是通过有选择的对一些深中心系统的电学、光学和动力学性能来说明它们的特殊性质,其中包括激发态(硅中硫族),大弛豫效应(半导体合金中的 DX 中心),硅中深施主-浅受主对的亚稳定性及其趋势,以及氧络合物(热施主)。尽管长期的争论不定,目前这些结构模型可以得到一些共同点,例如硅中深施主,其它在深能级物理方面还有许多问题还没有解决。最后,简述了氢在浅受主和其它点缺陷的钝化中的作用。

4.2 深中心:电子跃迁和概念

4.2.1 热平衡时的电离

如前所述,在实验中容易获得深中心经常表现出有几个电荷状态,在同一缺陷上产生的一个或多个电离跃迁。热平衡时,在一个指定形态电荷状态下的深中心与在另一个相邻电荷状态下的深中心之比,可由下述统计关系给出(Shockley 和 Last,1957):

$$\frac{N_q}{N_{q+1}} = \frac{g_{q+1}}{g_q}\exp\left(\frac{E_f - E_{q,q+1}}{kT}\right) \tag{4-3}$$

• p. 151 •

由于在大多数实验中热平衡时温度和压力固定不变。因此，式(4-3)中指数部分的 $E_{q,q+1}$和 E_f 可以解释为 $-E_{q,q+1}=\Delta G^{q/q+1}$和 $-E_f=\mu_e$，其中 $\Delta G^{q/q+1}$代表热力学系统在电离时 Gibbs 自由焓的增量；μ_e 是化学势，它代表将一个电子从 Fermi 能级跃迁到导带所需的能量。缺陷由电荷状态 q 变为 $q+1$ 时，使得缺陷更加"正"电性。电子简并已经从 ΔG 中分离出来，单独地包含在式(4-3)的 g 因子中(Van Vechten，1982)。由于非线性电子-声子耦合，由电离引起的声子占据的变化产生了仍包含在 ΔG(实际上是电离过程的标准化学势)中的熵项。在温度远高于 500℃时，ΔG 可能由于局部晶格振动的非谐和效应而急剧变化，其中来自熵对 ΔG 的贡献大大增加(Gilles，1990)。

可以根据众所周知的热力学关系来定义 ΔG：

$$\Delta G^{q/q+1} = \Delta H^{q/q+1} - \Delta S^{q/q+1} \tag{4-4}$$

把熵项($S(q)$，$S(q+1)$从焓项($H(q)$，$H(q+1)$)中分离出来，然后通过占有能级 $E^{q/q+1}$的定义 $E^{q/q+1}=H(q)-H(q+1)=-\Delta H^{q/q+1}$(Baraff 等，1980)，再返回式(4-3)，得：

$$\frac{N_q}{N_{q+1}} = \frac{g_{q+1}}{g_q}\exp\left[\frac{S(q) - S(q+1)}{k}\right]\cdot \exp\left(\frac{E_f - E^{q/q+1}}{kT}\right) \tag{4-5}$$

其中(对于电子发射)，E_f 和 $E^{q/q+1}$被定义为负能量。占有能级可以通过测量热激发量，如 DLTS 发射率，由实验获得。有如下形式：

$$e(T) = A(T)\exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \tag{4-6}$$

利用 Arrhenius 图($\log e(T)$对 $1/T$)和方程(4-4)，电离焓 ΔH 可以由上式得到。式(4-6)中的因子 $A(T)$为

$$A(T) = \sigma_{n,p}\langle v\rangle_{n,p}N_{c,v} \tag{4-7}$$

它包括电子(n)或空穴(p)的热俘获截面 $\sigma_{n,p}$，平均热运动速度$\langle v\rangle_{n,p}$，以及在导带底(c)或价带顶(v)的有效态密度 $N_{c,v}$。由于$\langle v\rangle_{n,p}\sim T^{1/2}$，$N_{c,v}\sim T^{3/2}$，因此$\langle v\rangle_{n,p}N_{c,v}\sim T^2$。不过，$\sigma_{n,p}$可能也与温度有关(见 4.2.2 节)。

对于半导体禁带中上半部分的能级，把每个 ΔH 与导带边($E_c-\Delta H^{q/q+1}$)相联系；对于半导体禁带中下半部分的能级，把每个 ΔH 与价带边($E_v+\Delta H^{q/q+1}$)相联系，由此可以建立一个能级图。实际上，这个记号分别是与电子还是空穴从杂质热激发到了导带或价带有关。图 4-5 描述了硅中填隙锰的多能级系统的占有位置(Czaputa 等，1983)。

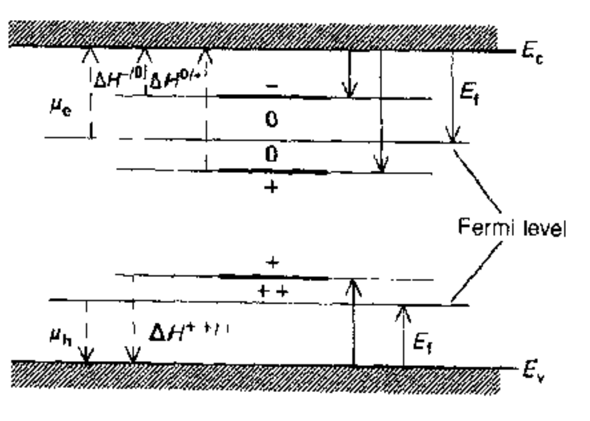


图 4-5 硅中填隙 Mn 的能级图。虚线箭头表示热激活过程以及相应的电离焓。实线箭头表示占有能级 $E^{q/q-1}$。($Mn^{-/0}$：$E_c-0.13$eV，$Mn^{0/+}$：$E_c-0.46$eV，$Mn^{+/++}$：$E_v+0.24$eV)。注意：对于空穴发射，E_f 和 $E^{q/q+1}$为正(数据引自 Czaputa 等，1983)

• p. 152 •

不考虑简并和熵，可以认为，当费米能级大约位于两个相邻的 $Mn^{-/0}$受主和

$Mn^{0/+}$施主能级中间时(图 4-5),杂质主要呈中性电荷状态。相反,假如费米能级在 $Mn^{+/++}$能级和价带之间时(图 4-5),填隙锰的双正电荷态占统治地位。在半导体统计学的框架中,单能级和多能级系统已被详细地研究过(Blakemore,1962;Milnes,1973;Landsberg,1982)。

4.2.2 Franck-Condon 跃迁和弛豫

根据前面定义的能级图中的热平衡条件,每个能级都与两个完全弛豫的缺陷结构之间的跃迁有关。但是,还有另一类跃迁,它们对应于被光激发或光电离的中心。

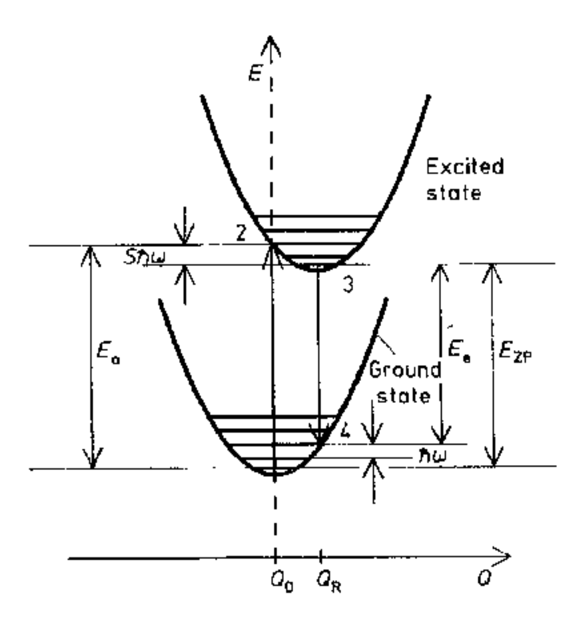


图 4-6 吸收-激发循环中的 Franck-Condon 跃迁,引起 Stokes 移位,$\Delta E_{Stokes}=2S\hbar\omega$, S 是 Huang Rhys 因子,用以表示跃迁过程中有效参与的声子数,以及电子-晶格耦合强度

例如,入射光激发可以导致在两个局域化的电子缺陷状态之间的内部跃迁,而中心的电荷状态保持不变。如果电子-晶格耦合足够强,在缺陷附近的晶格原子可能会根据缺陷处的电荷分布的改变而重新排列,但是相应的弛豫过程只在激发能被缺陷的多电子系统吸收后才发生,因为晶格弛豫发生的速率比有关的电子系统小三个数量级。图 4-6 表示在结构坐标图中光致跃迁和晶格弛豫的关系,它可帮助我们即使是在复杂的过程中也能抓住主要的项。在图 4-6 中用它们的绝热势能面表示了两个感兴趣的量子态。

这个图中隐含的物理概念是 Born-Oppenheimer 近似(Born 和 Oppenheimer,1972;Adler,1982)。它把电子运动与原子核或离子核的运动分开(如果只考虑外层电子相互作用)。绝热是指电子和核子(核)系统的变化,其中,电子本征态并不在离子核位移 Q 上突然变化,而是提供离子核运动的势能。对应的振动状态就是具有声子能量 $E_n=(n+1/2)\hbar\omega$ 的简谐振子。每个电子的量子态由它自己的抛物线代表。原则上,该抛物线是在位形坐标 Q 中的稳定位置处(图 4-6 中的 Q_0 和 Q_R)把电子总能量展开到两阶而得到的。但只是对线性电子-声子耦合,抛物线才有和图 4-6 中的相同的形状。

• p. 153 •

除了线性耦合外,弹性常数可能在激发过程中发生变化,导致平均跃迁能量随温度的漂移(从而导致电离时焓和熵的变化)、非对称的谱线形状以及零声子跃迁(E_{ZP})有关的平均吸收能量(E_a)和平均发射能量(E_e)。对应最强谱线或光滑线型的中心(取决于 Huang-Ryhs 因子 S,在强耦合,高温下是高斯曲线)的平均跃迁能量取决于振动波函数在初态和终态的重叠(Stoneham,1975;Bourgoin 和 Lannoo,1983)。

根据 Franck-Condon 原理,最可能的吸收跃迁发生在以下状态之间:即位形 Q_0 中心的态(图 4-6 中的点 1)作为基态,波函数集中在同一位形的经典转折点附近的态(图 4-6 中点 2)作为激发态。当系统由于发射声子而非辐射地弛豫到 Q_R 处的稳定结构时(点 3),

跃迁逆向进行。光激发(光荧光)再次在同一结构位置上发生(点 3 和 4),然后伴随电子基态非辐射弛豫到位形 Q_0,从而终止了图 4-6 描述的循环。只要无简并电子状态可以通过单一典型的晶格模式 Q 同平均频率为 ω 的声子线性耦合,这个简单的图在解释有关的能量移位,线形,波函数空间延展和电子-声子相互作用等方面可以工作得很好。成功的原因在于,不考虑晶格动力学中同温度密切相关的细节时,简谐固体中原子的均方位移和均方速率都受到了很强的限制的缘故(Johnson 和 Kassman,1969;Housely 和 Hess,1966)。

吸收光可以导致深中心的光电离。和上述电荷状态不变激发的唯一不同在于,初态和终态都没有局限在缺陷附近,因此,从光电离的吸收实验研究中,阈值和光谱可以通过光截面来得到。光截面适用于作 Franck-Condon 位移 $S\hbar\omega$、局域能级波函数的空间扩展,和向给定能带结构不同极点间跃迁的振子强度参数来描述(Bourgoin 和 Lannoo,1983)。如前所述,Franck-Condon 位移发生时,存在缺陷的晶格的平衡位置可能会随与电子-晶格耦合有关的不同的电荷态而变化。

• p. 154 •

同样,这种情况也可以在位形图中找到。图 4-7 描述了一个假设的施主型缺陷,它在中性状态下经历了一个在一般位形 Q 下的变形。为了包括禁带,在正电荷状态下的缺陷和全部填满的价带,被选做一个不失真的参考结构。因此,有三个绝热能量面(电子振动能级没有显示),其中两个未变形的绝热势能而在 $Q=0$ 处的差产生了一个电子-空穴对所需要的全部能量。这个能量并不依赖于 Q,因为这个过程实际上对缺陷周围的原子结构没有影响。在交叉点(σ_n,σ_p)附近的箭头表示俘获和激发过程,当不考虑 Born-Oppenheimer 近似时,这个过程的物理本质是非绝热跃迁,两个电子能量不同但总能量相同的电子振动状态之间的跃迁,在非辐射俘获和复合过程中非常重要。图 4-6 中的 E_B 表示俘获率热激发的势垒高度。如果晶格弛豫发生,热俘获截面[式(4-6,4-7)]变得与温度有关(例如 Bourgoin 和 Lannoo,1983)。在高温极限下,$\sigma_{n,p}$有简单指数形式($\sigma_{n,p}\propto\exp(-E_B/kT)$)。$Q_R$ 处的移位的抛物线表示从导带俘获一个电子后深中心处在畸变中性电荷状态下。

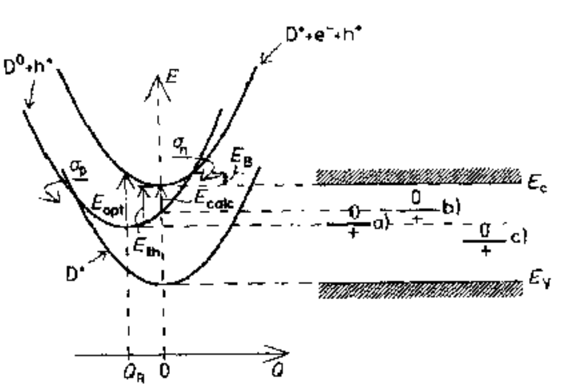


图 4-7 深能级的结构坐标模型。(引自 Watkins,1983)(能级图见本文)

根据前面各节,可以推出一个能级图形来进行三个方面的比较。(a)热激活的电离能;(b)计算在一个刚性的,非畸变的晶格中的跃迁能;(c)光吸收时的电离能。由图 4-7 清楚看出,由稳定结构 D^0+h^+ 和 $D^++h^++e^-$ 的总能量与分别在 $Q=Q_R$ 和 $Q=0$ 时的能量的差,就能正确地给出电子能级的位置。如果弛豫效应可以忽略的话,电离能可以由深中心的中性和正电荷状态下电子能量的差求出,两个总能量都取自非畸变晶格结构 $Q=0$ 处。最后,如果电离能来自光学实验,初态将定义为 $Q=Q_R$ 处中性缺陷状态的弛豫结构,而终态由同一结构下的 Frank-Condon 跃迁达到。因此图 4-7 的三个电离能看上去有如下关系:$\Delta E_{calc}<\Delta E_{therm}=\Delta H^{q/q+1}<\Delta E_{opt}$。但是应该注意,通过化学势的定义

$$\mu=\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p,T}=(\Delta G^{q/q+1})_{p,T}=\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}=(\Delta E^{q/q+1})_{S,V} \tag{4-8}$$

并把它应用到光跃迁的电离过程，依据 Frank-Condon 原理，晶体体积 V 不变，而熵 S 在内能变化过程中如果无声子参与时也将保持不变。因此，在低温时 $(\Delta H^{q/q+1})_{p,T} \approx (\Delta E^{q/q-1})_{S,V}$。把光谱对光截面依赖对应到一个合适的模型时(例如 Lucovsky，1965)，就能得到零声子能，它可以直接与热激活能 $\Delta H^{q/q+1}$ 相比较。光截面 $\sigma_{n,p}$ 经常由光激发率实验得出。

• p. 155 •

$$e_{n,p}^0 = \sigma_{n,p}^0 \Phi \tag{4-9}$$

其中，Φ 是所加的光子流。电离能对对称性(周期性模式)或降低对称性的畸变[例如，由不完全占有的电简并缺陷态引起的 Jahn-Teller 畸变(见第三章以及 Sturge，1967)]的依赖，在极端情况下可以导致一个反能级序列。其中，例如，在一个象图 4-5 的多能级体系中，第一施主能级(0/+)和受主能级(−/0)看上去是颠倒的顺序。这和 Anderson(1975)预见的一个"负−U"情况一致，在这种情况中两个顺序占据的能级的差有如下关系：

$$U = E^{q-1/q} - E^{q/q+1} < 0 \tag{4-10}$$

在这样一个序列中，与图 4-5 中正常"正 U"能级顺序中的中性状态相反，q 从不代表一个主要中间电荷状态。弛豫的作用可以通过把式(4-8)分解成

$$U = U_0 + \Delta E_R \tag{4-11}$$

看出。其中，$U_0 = E^{q-1/q} - E^{q/q+1}$ 是在未畸变结构($Q=0$)中计算出来的垂直(Frank-Condon)Mott-Hubbard 相关能。U_0 源自占据一个单粒子态的电子间的相互排斥库仑作用，在无晶格弛豫时，是图 4-5 能级图中第一施主(0/+)能级和受主(−/0)能级分离的原因。晶格弛豫的作用，可以由 $\Delta E_R = E_R^{q-1/q} - E_R^{q/q+1}$ 给出，对两个连续的电离能可能相差很大。这一点，通过诸如图 4-7 这样的图就能很好地理解。在 $\Delta E_R < 0$ 的情况中，为了促进负 U 行为，正 U_0 可能被看得过于重要。最典型的负 U 系统的例子是硅中的空位(Baraff 等，1979，1980；Watkins 和 Troxell，1980)和硅中的填隙硼(Harris 等，1982)。

4.3 唯象模型和电子结构

根据最近的理论结果，深中心以一系列的束缚态和由局部扰动引起的共振为特征。不过，通过点电荷引入对称性来表示杂质处的一个配位体，或者定性地选择本征值或频带共振代表那些对建立各种缺陷与基质晶体相互作用模型很重要的状态，都非常实用。为了避开在表示现代电子结构理论中有些模糊的数学，将引入两个模型，分别对应缺陷的局域的和非局域的电子结构，并在后面的讨论中加以使用。

4.3.1 点离子晶体场模型

• p. 156 •

Ludwig 和 Woodbury 在研究 EPR 的基础上所做的开创性的工作(1962)，得到了一个关于硅中过渡金属的半经验的电子模型。这个模型有效地解释了到目前为止的大部分实验发现。电子顺磁共振(例如，见 Slichter，1980)揭示了不成对电子在固体中经历的各种相互作用，包括自旋轨道相互作用，和它们与外加磁场，以及核磁矩之间的相互作用。静电和共价相互作用反映了晶体环境的对称性。EPR 谱包含了顺磁离子的最低状态，它经常

被考虑为相当孤立的系统，可用所谓的自旋哈密顿量来描述。

$$\mathscr{H}=g\beta \boldsymbol{J}\cdot \boldsymbol{B}+\frac{a}{b}(J_x^4+J_y^4+J_z^4)+A\boldsymbol{J}\cdot \boldsymbol{I}-(Y+R)\beta_N \boldsymbol{B}\cdot \mathrm{I} \qquad (4\text{-}12)$$

式(4-12)适于四面对称和效角动量 $J>=2$。式中第一项描述了 Zeeman 分裂，第二项表示由晶体场引起的零场分裂。剩下的项表示和自旋为 I 的原子核之间的间接和直接磁场超精细相互作用(Low 1961；Abragam 和 Bleaney，1970)。

对于 $J<2$，(4-12)式中的第二项不存在，在从状态$(M-1,m)$到状态(M,m)的共振跃迁中吸收的电磁波能量是

$$h\nu=g\beta B+Am+[I(I+1)-m^2+m(2m-1)]A^2/2h\nu \qquad (4\text{-}13)$$

因此，由于原子核量子数目 m 的范围是 $+I>=m>=-I$，所以光谱中含有 $2I+1$ 个超精细分量。又因为电子量子数 M 的范围是 $J>=M>=-J$，所以每个超精细分量在固定的 M 下又分裂成 $2J$ 个精细结构分量。图 4-8 图示了相应的 EPR 和 ENDOR(固定 M)跃迁的简单例子。在一个高分辨的 EPR 谱中，有效角动量 J，包括分量 S(总电子自旋)和 L'(有效轨道角动量)，核自旋 I 可以计算谱线的数目来得到。电子 g 参数和超精细参数 A 可以由共振跃迁时的微波频率和磁场强度 B 来决定。

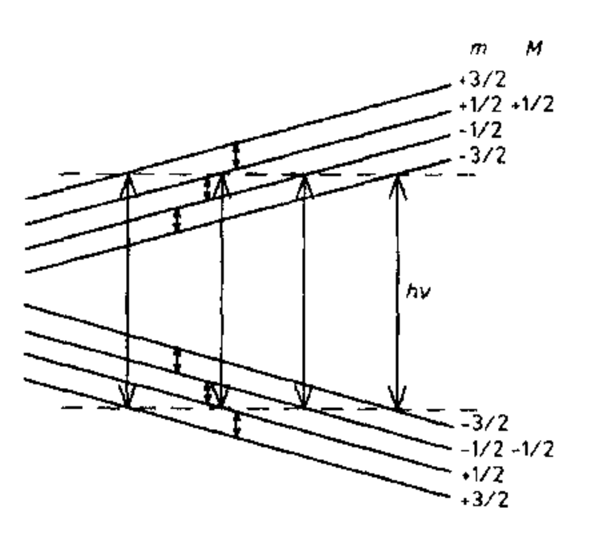


图 4-8 $J=1/2$ 和 $I=3/2$ 的顺磁中心中允许的 EPR 跃迁(长箭头)和 ENDOR 跃迁(短箭头)(引自 Ludwig 和 Woodbury，1962)

3d 过渡金属原子的五重轨道简并由于它和基质晶体中的邻近原子间的相互作用而被提高了。在最简单的晶体场图中，相邻的基质原子用点电荷代表(点离子近似)，在四面体对称中，点缺陷的波函数必须根据 T_d 点群的五个不可约表示 a_1,a_2,e,t_1,t_2 中的一个来进行变换(Ballhausen，1962；Figgis，1967)。四个最接近的硅的四面体晶体场把 3d 轨道分裂成一个 t_2 三重态，一个 e 两重态。其中，t_2 和 e 的对称波函数分别有如下形式 $d_{xy}(d_{yz},d_{zx})$ 和 $d_{x^2-y^2}(d_{3z^2-r^2})$(图 4-9)。对称性考虑并未揭示 t_2 和 e 哪一个轨道能量较低。通过比较图 4-9 和图 4-10 可以看出，只有 t_2 对称(类 d_{xy})轨道指向最近的替位和填隙 3d 杂质。因此，可以认为，对替位 3d 原子来说，t_2 轨道同四个位于最邻近位置的悬挂键的负电荷之间的相互作用使 t_2 轨道能量

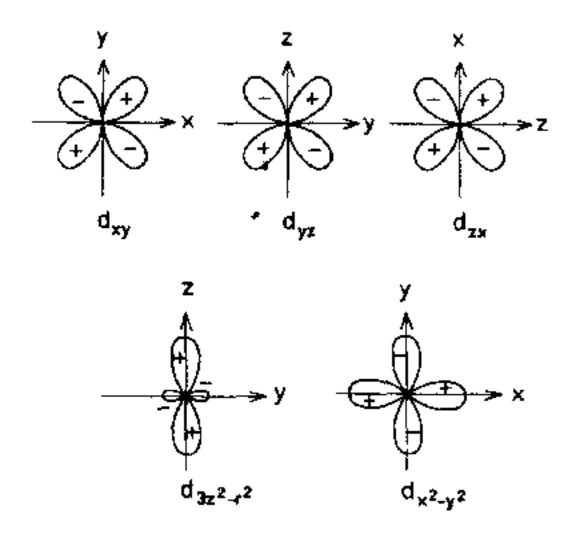


图 4-9 组成 t_2 三重态和 e 二重态的五个正交基准函数的角度相关性和相对符号。图中方向以硅单元晶胞中立方轴为参考(图 4-10)

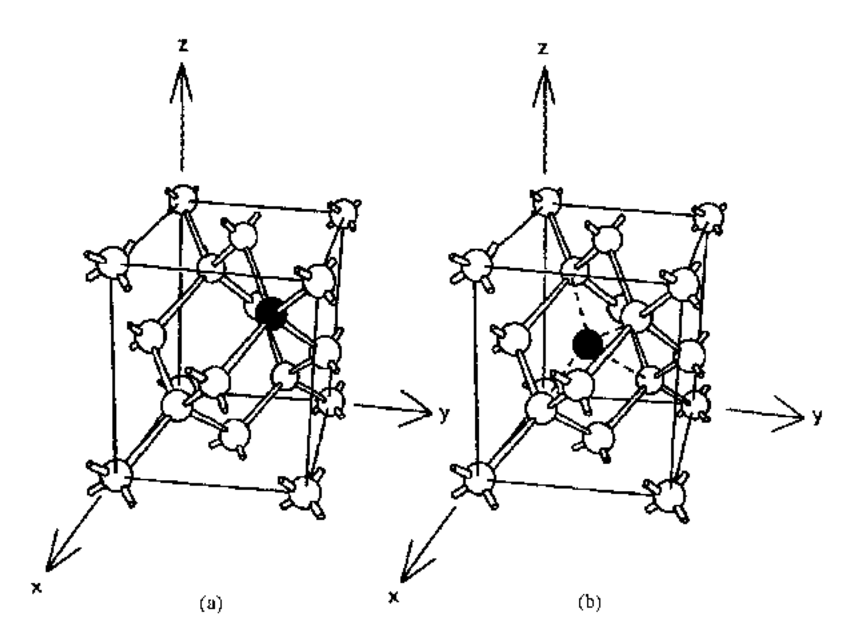
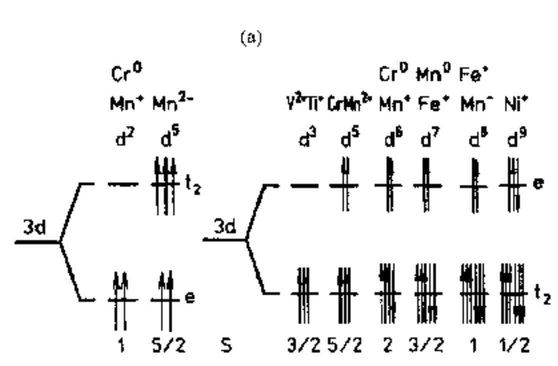


图 4-10 类金刚石或闪锌矿结构中四面体对称性的替位位置(a)和填隙位置(b)



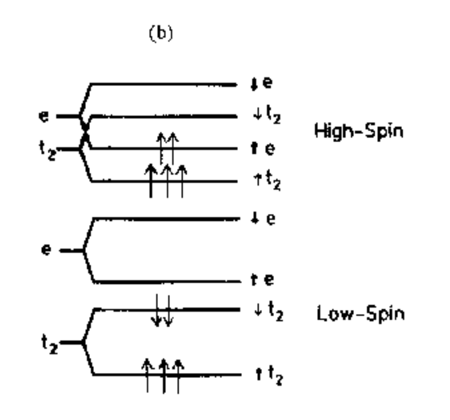


图 4-11 硅中替位(左图)和填隙(右图)3d 过渡金属的 Ludwig woodbury 模型(图 a),以 e t_2 分裂和自旋极化来表示高自旋和低自旋结构(b)

增大。因此,能级顺序是 e 低于 t_2,这是四面体晶体场的标准排列(请不要把这里和以后要讨论的能级同 4.2.1 节的电离能级混淆,它只表示轨道能量,而不是不同轨道之间或者单粒子态和基质能带态之间的跃迁)。

• p. 157 •

对于填隙杂质,可以认为几乎所有的电荷都集中于 3d 离子,因为它们只与它们的直接邻近原子形成非常弱的有向键,另一方面,邻近原子的正核心在指向填隙原子的方向上只是不完全屏蔽,因为 sp^3 键不指向这个方向。在这种情况下,晶体场的符号变反,而且 t_2 轨道的能量被降低,使能级的次序变为 t_2 低于 e。

Ludwig 和 Woodbury(1962)通过对硅中过渡金属的 EPR 详细研究建立了如下模型:

1) 硅中的过渡金属的 d 壳层包含所有不需要的成键 s 电子和 d 电子。

• p. 158 •

2) 参照自由原子情况中的 Hund 定则,e 和 t_2 的能级被填充。

可以用这个模型解释实验发现并示于图 4-11(a)。其中基态总角动量只在 $3d^6(J=1)$ 和 $3d^7(J=1/2)$ 结构下不同于给出的自旋值。对其它所有结构,有效轨道角动量 $L'=0$,因此 $J=S$。

对于替位原子,分布在 e 和 t_2 能级上的电子数因填充 sp^3 键轨道而减少了 4 个。

整个 3d 族(只要在 EPR 中观察到)都表现出类高自旋的能级排列,这一点似乎特别表明,过渡金属引起的状态基本上是类杂质的而且相当局域化,因此,微扰晶体场非常小,不能产生一个足够大的 e-t_2 分裂来克服自旋极化的效应(图 4-11b)。然而,必须说明的是,对填隙 3d 原子来说,t_2 轨道和邻近原子的显著杂化使得轨道对有效角动量 L′不为零的离子的 g 因子的作用部分消失或完全消失。这和禁带中多电荷状态(例如在锰中)的存在相一致(Ludwig 和 Woodbury,1962)。

4.3.2 缺陷的分子图

4.3.2.1 例子:磷化镓中的氮

当磷化镓中的氮取代了一个基质磷原子之后,它组成一个"等电子"的电子阱。等电子杂质定义为与所取代的原子具有同样的价电子结构的替位原子。

在荧光研究中它们表现出特殊的重要性,它们可用来束缚激子(弱束缚电子-空穴对)。被束缚的激子引起 LED(发光二极管)中量子效应的增加,为此,磷化镓中掺氮被广泛地研究。

• p. 159 •

实际上,对于 GaP 中一个陷在氮能级上的电子与导带相关的激活能只有 10meV (Bergh 和 Dean,1976),但是,这个小能量可以看作是由短程势单独引起的,因为并不存在库仑尾(Hsu 等,1977;Wolford 等,1976)。因此,深能级的定性物理学相当于一个简单的从 LCAO 理论(原子轨道线性组合)借用来的,着重于杂质和基质之间的 sp^3 化学键的分子图。

图 4-12 描述了 GaP 中的 N 的双能级模型,它的特点是利用半经验紧束缚方法来开拓深能级杂质的数据中的化学趋势(Hjalmarson 等,1980;Vogl,1981)。如果将一个基质原子从晶体中移走,一个完全对称的 a_1 态(类 s)和三个 t_2 对称状态(类 p)可由剩余的四个组成了空位的电子结构的悬挂键杂化构成(Bernholc 等,1978;Lannoo 和 Bourgoin,1981;Lindefelt 和 Zunger,1981)。图4-12着重于 P(模拟 Ga-P 相互作用)和 N(杂质-Ga 相互作用)的类 s 原子轨道。Ga 的原子能级 $E_{Ga}=(E_s^{Ga}+3E_p^{Ga})/4$ 在 P 的 s 轨道的能级之上(Fischer,1972;Clementi 和 Roetti,1974),而且在双能级模型中,它是导带的原型。如果将 Ga 和 P 拿来一起形成一个分子,将导致一个正比于 $v^2/(E_{Ga}-E_s^P)$ 的成键-反键分裂。其中 v 是仅取决于基质键长的阴-阳离子转换矩阵元(Harrison,1980)。

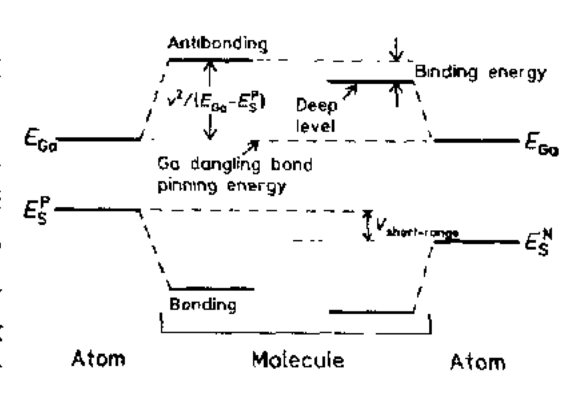


图 4-12 双状态模型。用纯基质(GaP)和替代阴离子位置的杂质 N 的键-反键分裂来表示 sp 键杂质的类 s 原子轨道间的相互作用(引自 Vogl,1984)

用等电子杂质 N 取代基质 P 后,可构造一个类似的分子。因为 E_s^N 小于 E_s^P,结果基于不变键长(N 原子周围的松弛不考虑)的共振分裂减小了。因此,类 Ga 的反键能级看上去

与 GaP 的反键能级密切相关，而已占类 N 键态位于价带中或价带更深的位置，后者用纯基质的已占类 P 键态来表示。

这个简单模型的本质特征已推广到 p 杂质态和 t_2 对称基质态间的相互作用，而且可定量应用于紧束缚方法的构架中(Vogl 等，1983；Vogl，1984)。这个模型的固有性质就是以下的 a_1 对称深能级的明显特征。

1) 以吸引中心晶格势 $E_s^{杂质}-E_s^{基质}<0$ 作为电子陷阱的深能级是一个类基质反键态。与超深的在电性上非活动的类杂质键态不同(图 4-12)。因此电子陷在配位体位置而不是杂质位置，因为相应的波函数由于正交约束而被排除在杂质球之外。

• p. 160 •

2) 随着吸引中心晶胞势(名义上的施主)的增加(用减少 $E_s^{杂质}$ 双重态模型来模拟)，反键类基质能级似乎渐近地钉扎于 Ga 的悬挂键能 E_{Ga}。这定性地解释了为什么深能级以一种迅速变小的方式反映中心晶胞势的斜率(图 4-2)。

在一个实际的半导体中，由于缺陷分子和基质其余部分的相互作用，"能带"加宽了，因此，在深反键态能从导带中"拉出"之前，缺陷势必须超过一个阈值。在排斥中心晶格势 $E_s^{杂质}-E_s^{基质}>0$ 的情况下，深能级又变得类基质，但显示了一些键的特征。在增大 $E^{杂质}$过程中，深能级钉扎在基质悬挂键能量上，但是这时、根据价带阈值深能级进入禁带。在标称受主的情况下，不存在超深能级。

对很多种替代阳离子或阴离子的 sp 键杂质以及闪锌矿基质(Si，Ge，GaP，GaAs，InP，InAs，InSb、AlP，AlAs，ZnSe，ZnTe)来说。根据半经验紧束缚方法，已预测 a_1 和 t_2 态的电离能的相对顺序。对合金(例如 $GaAs_{1-x}P_x$)来说，已经预测并实验证实：在组分发生变化时，深陷阱能级趋向 Ga 悬挂键的钉扎能(见图 4-12)，而不是带边的 Γ_1 点或 X_1 点。

4.3.2.2 过渡金属

在上面引入的双状态缺陷分子模型中，杂质 s 轨道或 p 轨道与基质的 a_1 和 t_2 对称悬挂杂化间的键-反键排斥对产生深能级有非常重要的作用。如果把 3d 过渡金属原子放到空位的悬空键系统中，那么，现在所指的相互作用包括 3d 和 4s 轨道。如 4.3.1 中所述，在四面体对称的情况下，3d 轨道分裂成一个 t_2 对称(类 d_{xy})三重态和一个 e 对称(类 $d_{x^2-y^2}$)两重态。对于杂质的 d 态来说，由图 4-9 可以清楚地看出，只有 t_2 对称类 d_{xy}态能有效地耦合到宿主的悬挂杂化，而 e 对称态仍保持它们的原子特征(换句话说，只有 t_2 对称状态可以组成 σ 键态)。

除了束缚态(带隙能级)外，缺陷引起的基质能带(共振)以及单纯基质能带在电子结构上的变化对基质-杂质相互作用有很大影响。通常引入态的"谱局部密度"项(或多或少用来讲述峰结构形式)。可以用加权的 delta 函数代替最主要的峰来得到一个缺陷分子图的近似。根据在 sp^3 键半导体中的过渡元素的定性跃迁矩阵元的有关结果(见下一节)，图 4-13 表示了发生在硅中 3d 重元素的标准情况。由悬挂键和杂质的原子 s 态和 d_{t_2}态相互作用生成 a_1 对称(类 s)和 t_2 对称(类 p)状态，由它们能量的相对位置而定。因此，生成了反键类杂质 a_1 能级(和导带共振)和反键类基质 t_2 态，构成了禁带中的深能级。在导带中的共振 a_1 能级仍未被占据，但是，除了原来占据中性悬挂键系统的 t_2 带隙能级的两个电子外，需要杂质中的四个电子来填充价带中的 t_2 键深能级。

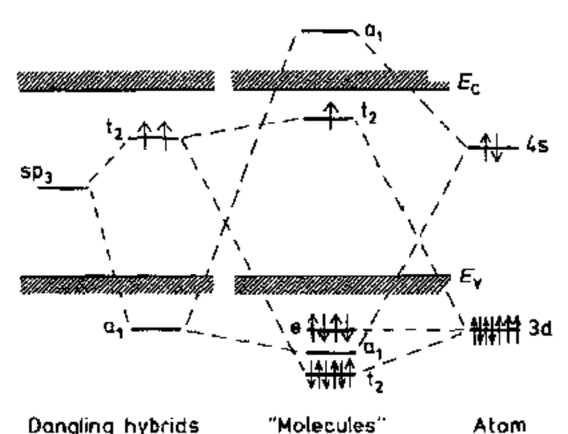


图 4-13 简化的缺陷分子图(没有表示最邻近原子的背键引起的 a_1 共振(Scheffler 等,1985)),定性反映替位 3d 过渡金属杂质的 s 和 d 态与基质的悬挂键系统之间的相互作用。单粒子能级(忽略自旋极化)用禁带中束缚态来表示。非键合 e 能级和键合 t_2 共振,以硅中中性 Co 为例,来描述(引自 Beeler 等,1990)

• p. 161 •

这证实了在 4.3.1 节中所提出的 Ludwig 和 Woodbury 的发现:一个 s 电子跃迁到 d 层,四个电子转移到 sp^3 键。非键合的 e 能级没有受基质相互作用的显著影响。因为价带状态实际上没有 e 特征(这说明了图 4-13中给出的简易图像的可用性)。

但是,对填隙 3d 杂质,情况有所不同。一个填隙原子填入到一个基质环境中,那里所有的键都是完整的,因此只有在周围原子的 sp^3 杂化轨道的尾部才会发生杂化。如果把图 4-9 和图 4-10 在间隙位置上做比较,就会明白,类 d_{xy}。(t_2)轨道瓣指向四个最邻近的硅。而类 $d_{x^2-y^2}$轨道指向六个最次近的硅,这些方向受到 T_d 对称的影响,在 e,t_2 表示的基质 p 状态和填隙位置上杂质 d 状态之间形成 σ 型键。纯硅晶体的局部态密度(LDOS),在填隙位置上的投影(Zunger, 1986;Beeler 等,1990),表明第一(最近)坐标球的 t_2 态和第二(次邻近)坐标球的 e 态都是可利用的。通过对 $Si_{10}H_{16}$原子团的离散类 d 能级的"结群"计算(De Leo 等,1981),在原则上证实了这一点。图4-14描述了类 d 宿主态(前面以分立能级近似)和在 T_d 填隙位置的过渡金属原子 $d_{e,t2}$轨道之间的相互作用。因为对称宿主 a_1 态同样可以在间隙位置上。通过它们和原子 s 态之间的相互作用,在导带中形成一个共振反键类杂质 a_1 态,而且未被占据。

这一点再一次同 Ludwig-Woodbury 模型相吻合:对填隙而言,也发生 s 电子到 d 层的转移。p-d 杂化在带隙中形成一个 e 和 t_2 对称的边界状态。显示了反键特征,另外还以键共振形式在价带深部形成它们的对应态。

同替位 3d 原子不同,带隙能级必须能容纳杂质的所有价电子。

• p. 162 •

目前提出的共价非定域模型的有趣特征是有关 e,t_2 带隙能级的相对序列。对于替位 3d 杂质,有效晶体场分裂具有 t_2 高于 e 的序列,因为只有 t_2 对称态才与具有相同对称性的悬挂键基质态杂化;与此相反,e 对称杂质态仍然象原子态一样没有键合。对于填隙 3d 杂质,e 和 t_2 对称态都与相关的基质态耦合。但是,类基质反键合 t_2 带隙能级被具有 t_2 特征的反键导带态排斥。而 e 带隙能级则没有,因此,能级的序列是 e 在 t_2 上面(图4-14)。

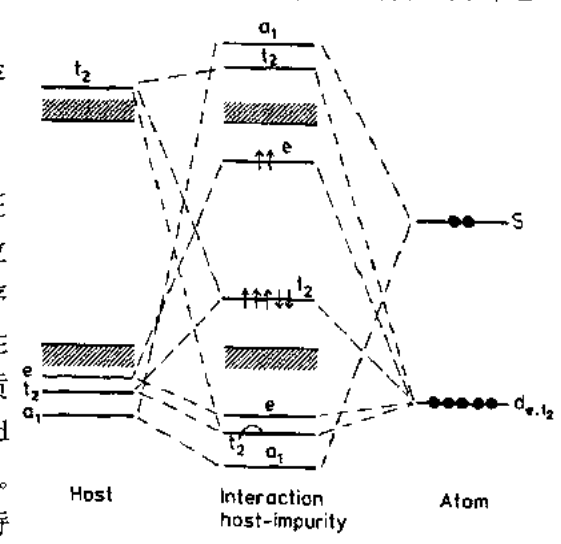


图 4-14 占据四面体对称性填隙位置的过渡金属的简化相互作用模型。带隙能级按照硅中中性 Mn 描述

4.3.3 过渡金属：定量计算结果

正如前面所指出的，深中心的共价非局域模型也解释了晶体场分裂的相对次序，然而定量计算表明，这一观点适用于解释更多的物理性质。为了强调最突出的结果，以下将最重要的结果分成几个部分，当然实际上它们是互相关联的。

4.3.3.1 带隙能级和高自旋-低自旋次序

当多重修正不重要时，晶体场分裂的大小(ΔE_{CF})在 3d 杂质的最低激发能的趋势中直接表现出来，而在与向上自旋态和向下自旋态的交换分裂 ΔE_{Ex}竞争导致高自旋或低自旋电子结构时，晶体场分裂的大小间接表现出来(见图 4-11b)。在图 4-15 中，显示了由密度函数理论结合局部密度近似而计算出来的硅的 e-t_2 分裂。在 LMTO-ASA 框架内，Greens 函数技术被用来求解单粒子方程(Beeler 等，1990)，求出了刚性(非松弛)晶格，忽略自旋极化时的结果(自旋限制的计算：假定所有向上自旋态的占有等于所有向下自旋态的占有)。在 3d 族的主要趋势中，也和基于其它方法的计算相吻合。这些方法包括，例如，硅和 GaAs 中替位杂质(Cartling，1975；Hemstreet，1980；Fazzio 和 Leite，1980)以及硅中填隙杂质(De Leo 等，1981)的 X_α 聚类计算，硅中填隙杂质的经验紧束缚计算(Pecheur 和 Youssaint，1983)，以及硅中 3d 替位杂质和填隙杂质的局部密度 Green 函数计算(Zunger 和 Linddfelt，1982)。Pantelides(1986)对选择适当的 Hamiltonian 量的方法，以及定义了深中心的状态和能级的定量计算技术做了关键性的讨论。

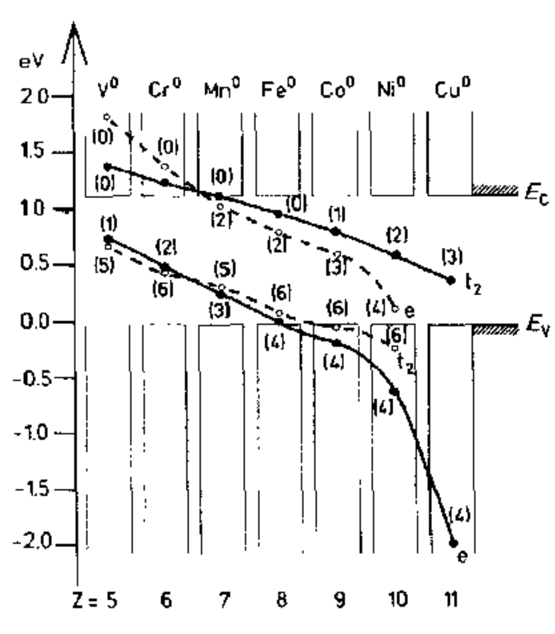


图 4-15 硅中的中性替位(实线)和填隙(虚线)3d 过渡金属族杂质的带隙能级和明显的晶体场分裂，Z 表示有效核电荷，等于组成深中心的多电子系统的 3d 和 4s 价电子数目之和，括号中的数字表示忽略自旋极化时在单粒子图中不同对称性的能级数目(引自 Beeler 等，1990)

• p. 163 •

对于替位过渡金属，借助图 4-13 很容易理解 e 和 t_2 能级随原子序数的变化趋势。任何对称的类杂质(类 d)的能级都反映了随原子序数 Z 的增大，原子 $d_{e,t2}$轨道能量降低。但是反键 t_2 对称态，与非 e 对称态相比，因为杂化和钉扎到基体悬挂键系统，仅以迅速减弱的方式显示了这种趋势。因此，单电子晶格场分裂在 Z 最大时最大。

填隙 3d 状态表现出类似的特征，但在这种情况下，e 态和 t_2 态都与宿主杂化。随着原子序数的减小，由于杂质-宿主相互作用增大、反键导带态对反键 t_2 对称态的排斥增大(图 4-14)。因此 e-t_2 分裂在低 Z 最小时最大(图 4-15)。

填隙铜仅存在于单正电荷态，因为完全填满的原子 d 壳层导致反键 e，t_2 能级的完全填满，而且类杂质 a_1 能级与导带共振(图 4-14)。剩余的 s 电子可能被填隙铜的正库仑势

能所束缚，而导致浅施主特征。通过分离各向异性多电子效应，Zunger(1986)将平均晶体场能 Δ_{eff} 同从 Ⅲ—Ⅴ 族和 Ⅱ—Ⅳ 族化合物半导体激发谱中实验获得的内部跃迁($e^n t_2^m \to e^{n'} t_2^{m'}$，其中 $n+m=n'+m'$)符合得很好。Δ_{eff} 表现的趋势，至少对锰以上的重原子，与前面讨论的在单电子图(图 4-15)中的 3d 元素类似。

在单粒子模型的计算中，占据简并的单电子能级(像图 4-15 中的 e 或 t_2 态)的所有电子具有相同的平均势能。虽然在单电子近似的各种计算中，通过在有效势能和能量函数中加入交换项来包含平均多电子效应，但是，这种对称性在状态不完全占据的情况下，并没考虑到空间相关的稳定效应。这个效应可能是由占据了空间上分开的和变化上独立的轨道的电子所引起的(如图 4-9 所示的那样)。高自旋态只不过是空间相关的结果，因为在强局域的波函数上(例如在 e 和 t_2 轨道)，自旋的一致使得电子远离，而且使静电排斥减小到最小，尽管第二轨道的能量较高(e 和 t_2 分别对应填隙和替位 3d 状态)。Fazzio 等(1984)的计算显示了在极性半导体中各向异性(多重态修正)对基态和跃迁能量的贡献。
• p. 164 •

通过进行无自旋限制的计算，即允许不同自旋的电子有不同的势能，单电子模型就可以包括相关能量的自旋部分。电子就可按各种可能的方式分配到最终的能级中去。在微扰理论中，考虑了剩余电子的相互作用后，就可以从这些状态求出各种多重能量(Sugano 等，1970)。过渡金属的可能多重态已由 Hemstreet 和 Dimmock(1979)通过将单电子计算结果和配位场理论结合起来而计算出来，但是，最低能级结构(基态多重态)的确定经常被以下因素所困扰：即轨道简并多重态可能导致自发降低对称性的 Jahn-Teller 畸变，从而使原来能量更低的非简并高自旋相关多重态变得不如低自旋结构稳定。至于这个“竞争”的最后结果通常只能由实验来解决，就象对硅中独立负空位已做过的那样(见 Watkins 的第 3 章)。

3d 杂质的总自旋的 EPR 结果，在大多数情况下被第一原则得到的刚性晶格中的极化自旋的计算所证实，这表明 Jahn-Teller 效应大概被带隙状态的基本交换分裂所抑制。但即使忽略晶格弛豫，这样的计算仍不能预测整个 3d 族和各种电荷状态的高自旋趋势(Beeler 等，1985a；Katayama-Yoshida 和 Zunger，1985)。图 4-16 和 4-17 表示的是硅中中性替位和填隙 3d 金属的基态结构中的自旋极化单电子能级，这是通过局域自旋密度计算出来的(Beeler，1985)。自旋分裂，与自旋密度和缺陷状态的局域化有关。至于局域化，讨论图 4-15 中趋势的定性分析在这里仍然成立。
• p. 165 •

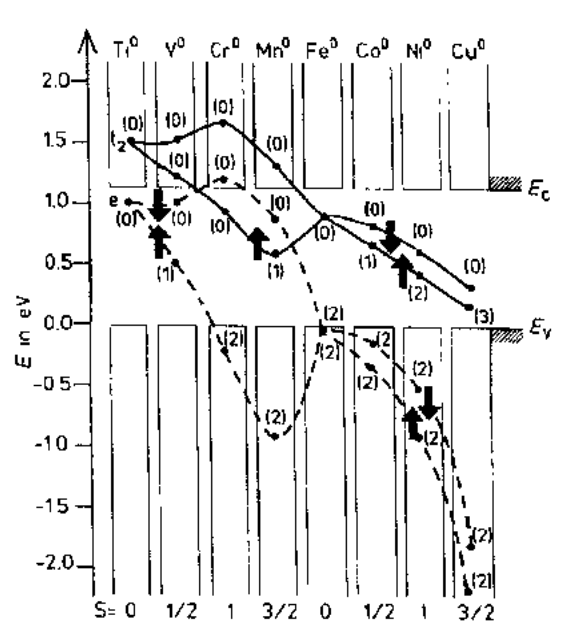


图 4-16 硅中中性替位 3d 过渡金属基态的单电子能量(自旋无限制)，括号中数字表示带隙能级和共振态的占据(引自 Beeler 等，1985a)

对于替位杂质，非键合类杂质 e 态在整个系列中保持很强的局域性；当它们进入禁带而变得部分占据时，自旋分裂最大。

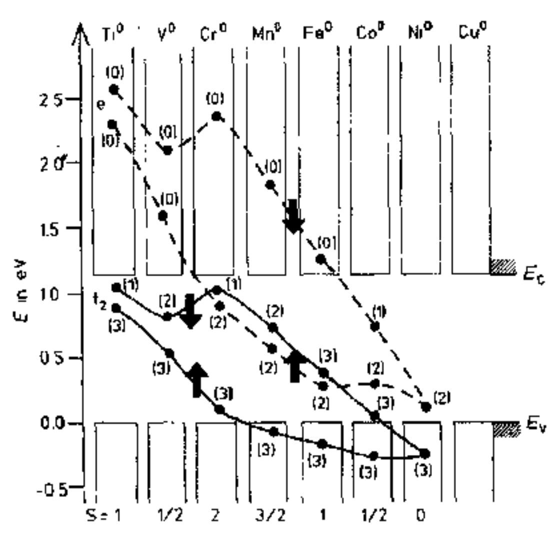


图 4-17 硅中中性间隙 3d 过渡金属基态的单电子能量(自旋无限制)(引自 Beeler 等,1985a)

反键类基质 t_2 态强烈地局域在高 Z 范围中,因为它具有大的类空位特征以及随着向上移位到导带,原子序数减小,而逐渐增加局域化,显示出了强烈的非局域性。这导致了e-t_2分裂的下降(见图 4-15),而且对这族中心附近的 Mn^0 和 Cr^0 来说,e↓状态结果被推到 t_2↓状态之上,造成了这两种杂质的高自旋结构。然而,对 Co^0,Ni^0 和 Cu^0 来说,几乎保持不变的自旋分裂(增加的磁场被这个系列中非局域化的增加所补偿)明显地被 e-t_2 分裂所覆盖,后者在高 Z 时最大,因此,从图 4-16 可以看出,硅中中性替位 Co,Ni,Cu 预言了一个低自旋结构。不幸的是,这个预测却缺少实验证据,然而高自旋态或中性替位 Cr 和 Mn 却被 EPR 所证实[图 4-11(a)]。

对填隙 3d 杂质成立同样的讨论。在图 4-17 中,在低和高的 Z 范围中出现低自旋的结构。只有这族中间的过渡元素才形成高自旋状态。本质上,这是因为 e 态比 t_2 态更强的局域化和随原子序数降低 e-t_2 分裂增加的结果(图 4-15)。中性填隙 Ni 由于态全被占满而无磁性。因此,它的极化自旋单电子结构等同于图 4-15 中的结构(对替位 Fe^0 同样成立,它的 e 能级完全填满而 t_2 能级撤空)。既然硅 3d 态主要在填隙位置上,所以所有高自旋状态都能被 EPR 识别出来(图 4-11a),再次,又没有关于所预测的低自旋基态的实验信息。对于在填隙位置上的 Ti 和 V,单正电荷态(Van Wezep 和 Ammerlaan,1985)双正电荷态(图 4-11a)已被 EPR 辨别。但是对这些电荷状态,高自旋和低自旋次序是一致的(用图 4-17 很容易理解)。

· p. 166 ·

通过计算发现了另一个有趣的事实:在杂质处的局部自旋密度比带隙的态更加局域化。这表明局部磁化的基本部分源自杂质引起的价带共振,虽然它们(象核心态)并不对总自旋做出贡献。ENDOR 数据表明,自旋密度的相当一部分在大多数情况下位于杂质球之外。对硅中的填隙 Fe^+,实验证据表明大约 80%(Greulich-Weber 等,1984)或 72%(Van Wezep 等,1985)的自旋密度位于杂质的第一邻近层中,对硅中填隙 Ti^+,这一数据降低到 60%(Van Wezep 等,1985)。相比之下,能量计算的结果是前者为 73%而后者为 42%(Beeler 等,1985a)。所有这些发现都与简约自旋轨道分裂一致。这在内部跃迁的吸收、荧光和光 EPR 实验中是很明显的(Kaufmann 和 Schneider,1983;Clerjaud,1985),这些发现和前面提到的 EPR 光谱的 g 因子中轨道角动量的淬灭也一致。这些效应的根源仍是基质-杂质通过 p d 杂化的相互作用。

Beeler 和 Scheffer(1989)还进行了硅中 4d 过渡金属的电子结构的自旋不限制的,自包含 LAMO Green 函数计算。图 4-18 显示了中性电荷态的替位杂质的计算结果。原则上,从图 4-13 的相互作用模型所推出的,用以解释图 4-15,4-16,4-17 中趋势的所有结论都仍然成立。唯一区别在于 e 和 t_2 态的非局域化,这在 4d 族要比 3d 族强得多(对 5d 层更是如此)。因此,从 4-18 表示的计算中,可以预测对于 4d 填隙离子来说,有低自旋基态,而

且，在高 Z 端，t_2 状态再次与纯悬挂键态相似。在最重的 3d 元素 Cu，Ni 中已经发现了这一点。

由于悬挂键钉扎能的存在，图 4-12 中的最简单的二重态模型早已固有的这些值得注意的性质，被用于所谓的空位模型中(Watkins，1983)。根据这个模型，重替位过渡元素的电子结构可以用封闭的不相互作用的 d^{10}层描述，该层带有位于空位的悬挂键轨道上的其余电子。通过在图 4-13 的缺陷分子模型中，不断地增大杂质吸引势，从而降低原子杂质 d_{e,t_2}轨道，就可以得到上述图像。

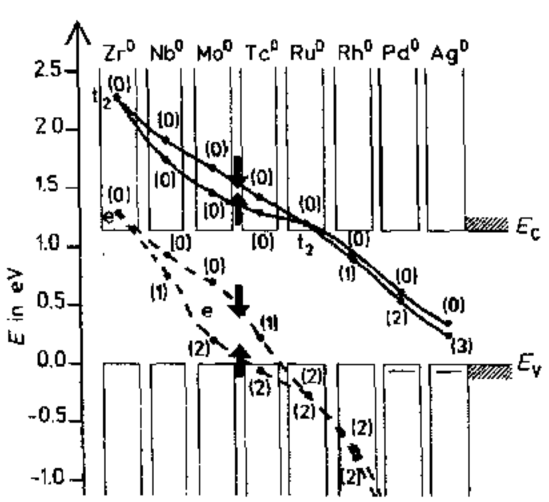


图 4-18　八面体替位位置的中性 4d 过渡金属基态的单电子能量(自旋无限制)(引自 Beeler 和 Scheffler，1989)

最后，非键合 e 态和现在也是强局域化的类杂质 t_2 态，都被占满，组成了实际上不相互作用的封闭壳层(Krypton 核)结构。直到目前，t_2 对称性的类基质带隙能级可以被看作有实际上具有纯空位特征，而没有 d 特征(Hemstreet，1977)。例如，Ni^-，Pd^-，Pt^-分别对应于 $3d^{10}+V^-$，$4d^{10}+V^-$，$5d^{10}+V^-$ 的结构(V：空位)。因此，在以上元素和电荷状态的 EPR 研究中所观察到的总自旋 $S=1/2$ 就很容易理解了。另外，有证据表明，特征 Jahn-Teller 引起的 V^-的二面体变形同样在 Pd^-，Pt^-的 EPR 谱中得到证实(Ludwig 和 Woodbury，1962)。

• p. 167 •

最近，Si 中 Ni 的类似 EPR 谱被探测到(Vlasenko 等，1987)。但是，Van Oosten 等(1989)重复测出了所有这些硅中的 EPR 谱并且声称，Pd^-的电子 g 因子具有较大的各向异性说明了存在一个非零的有效轨道角动量，这与价带模型预料的相反(Watkins，1983)。他们提出了一个两面角形的电子结构，它由一个开放的 d^9 壳层，仅键合在两个硅原子上的两个电子以及形成一个重构键的另外两个悬挂硅杂化所组成。这个模型同样可应用于 Pd^- 和 Ni^-，其中，开放层轨道角动量可能被核 g 因子的强各向异性所反映。

4.3.3.2　库仑效应引起的非线性屏蔽和自调整响应

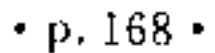
上述各节主要想定性地说明为什么大多数过渡金属能够在共价半导体的禁带中支持束缚状态：原子 d 状态能量很大的变化只能通过键-反键分裂而轻微的影响带隙能级。

如果牢记对于自由空间原子，d 壳层相继的电离能量相差大约 20eV，那么，在半导体禁带中给定杂质的各种电荷状态同时存在将产生另一个令人迷惑的问题。例如，对于 Mn，d^6 到 d^3 电离能依次为 14.2eV，33.7eV，51.2eV 和 72.4eV(Moore，1959；Corliss 和 Sugar，1977)。对于深层杂质，这个能量对应的是 Mott-Hubbard 相关能量 U(对非松弛晶格是 U_0)；在硅中大约是 0.3eV 数量级(方程 4-10，4-11 和图 4-5)。这个小的 U 值说明了内 d 壳层的非线性屏蔽，因为一个线性的响应将使 Mott-Hubbard 能量 U 只降低一个数量级。

Zunger 和 Lindefelt(1983)计算的硅中各种过渡金属的自相容介电函数，说明了杂质

引起的微扰在一个原子间距的范围内被屏蔽。因此，硅中中性替位或填隙的 3d 原子，早已在中央晶胞边界达到局部电荷中性。并且对电离中离子电荷的建立非常稳定。这个非线性屏蔽的值得注意的动力学特性最早被 Haldane 和 Anderson(1976)发现，他们得出结论说，如果被占据的禁带能级在电离时发生变化，那么过渡金属 d 轨道和宿主 sp 轨道间的重新杂化将导致在禁带中存在多个电荷状态。Zunger、Lindefelt，Singh(1983)和 Zunger(1985)，以及 Zunger(1986)详细研究了这个自调整机制的细节。

由于带隙状态的反键特征和非常扩展的性质，他们对杂质-基质系统的总电荷的独有贡献不会影响杂质引起的对中央晶胞的电荷微扰的局域性。因杂质引起的微扰而重新安排价带电荷补偿了这个差别。图 4-19 显示了带隙状态和价带状态(共振)对净杂质电荷的作用。可以看出，仅有远离杂质的带隙态产生所有中心的净电荷(在中性范围内标准化为 1)。另外，恰好在这些距离上价带重新占据它的未微扰密度。在硅中中性填隙 Mn 的情况中，中心晶胞区域内，来自价带的屏蔽效应对净电荷的贡献达到了 50%。对于替位 Mn，“过量屏蔽”发生($Q_{net}>1$)在距杂质非常近处，由强键合共振引发。



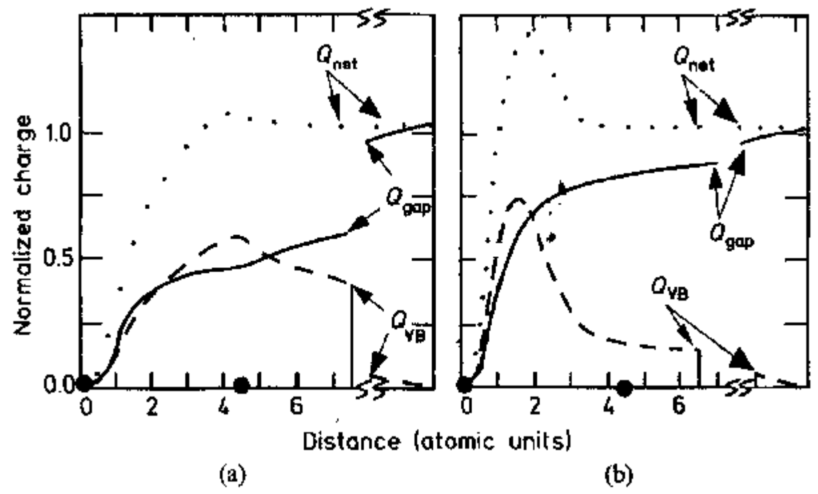


图 4-19　硅中填隙(a)和替位(b)Mn 的净杂质电荷 Q_{net} 分解成带隙能级电荷 Q_{gap} 和价带电荷 Q_{VB}。在 $Q_{net}=1$ 处达到局部电荷中性。因为 Q_{net} 用杂质和基质价电子数之差 ΔZ 来归一化，图中(a，b)两种情况下，ΔZ 分别等于 7 和 3。离开放在原点的替位杂质或填隙杂质的距离以原子单位给出(1 原子间距≈0.53Å≈0.053nm)(引自 Zunger 和 Lindefelt，1982)

将杂质电离意味着将电子从中性中心的带隙能级中移走，这解除了来自它们的库仑排斥的价带共振(图 4-13，4-14)。因此，它们能量降低，与基质的耦合变弱。

这里，去杂化加强了杂质引起的共振的(局域化)d 特性，减弱了它的(非局域化)p 特性。结果，共振更加局限于晶胞的中心区域。因此实际上补偿了在电离过程中所失去的所有电荷。相反，如果一个电子加到带隙能级中去，刚才讨论的机制将导致杂化的增加，其中共振中的 d 含量将显著降低，同时给它们更多的 p 特征。杂质引起的共振因此非局域化了。电荷从中心晶胞处漏出。使 Q_{net} 几乎同以前一样中性。因此可见，由于杂质-基质系统的自调整响应，电离导致的电荷变化发生在配位体处而非杂质处。

3d 杂质在半导体中对电离中离子电荷建立的这种明显的稳定性已由其它计算证实(Beeler 等，1985a；Vogl 和 Baranowski，1985)。它解释了为什么在半导体禁带的非常小的

能量范围内，能够存在 3d 金属的各种电荷状态。但是，值得指出的是，局域磁矩，没有类似的机制(Zunger，1986)。因此，交换引起的屏蔽不是非常有效。显然，在价带共振磁场极化中最主要的效应是在电离中带隙状态的净自旋的变化，而共振的可变局域化并不重要。最后，应当清楚非线性库仑屏蔽只在高共价半导体中存在。它的作用随共价减少而降低，对于离子晶体就完全没有了。

• p. 169 •

4.3.4 电离能及其趋势

4.3.4.1 硅中的过渡金属

电离能同激发能(4.2 节)一样，等于缺陷初态总能量和终态总能量的差，因此，一定包括所有的电子弛豫和晶格弛豫贡献。

尽管如此，在一个刚性晶格中，通过 Slater 的跃迁态的自洽计算可以把诸如深施主的电离能，近似在局部密度形式中。这意味着把半个电子从要电离的单电子能级(例如从$t_2\uparrow$带隙能级)移到导带。与实验测定的能级相比，可以显示出晶格弛豫效应的相对重要性。

图 4-20 比较了硅中填隙 3d 过渡金属的能级的计算值(Beeler 等，1985a)和测定值(Graff 和 Pieper，1981a)。大多数情况下两者吻合得较好，但是，图 4-20 中也可明显地看出一些缺点：理论上计算出铬有双施主，但这样的情况被实验所排除(Feichtinger 和 Czaputa，1981)；理论计算不能得出 Cr_i^0 和 Cr_i^+，在高自旋结构中的正确的基态。

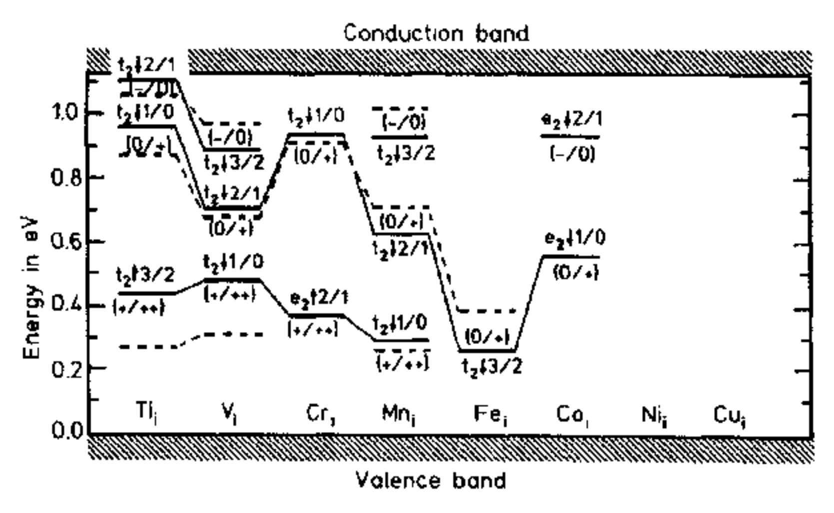


图 4-20 硅中填隙 3d 过渡金属受主和施主能级的计算值(实线)和实验值(虚线)。对每个施主或受主能级，指出了有关的单粒子态占据的相应变化。以上计算包括了自旋极化(无限制自旋理论)(引自 Beeler 等，1985a)

除了源于应用形式的特殊性的原因外，理解 Cr 没有双施主的关键在于 $Cr_i^{0/+}$ 跃迁。在这个跃迁中，电子来自 $t_2\downarrow$ 能级，而进行 $Cr_i^{+/++}$ 电离的另一个电子只能来自 $e\uparrow$ 单粒子带隙能级(见图 4-17)。这种情况下，晶格弛豫可能会使计算的 $e\uparrow$ 能级的整体降低，从而观察到 Cr_i^0 和 Cr_i^+ 的高自旋基态。如果这个降低达到约 0.3eV，由于将它的两个电子中的一个转移到导带时产生的电子弛豫，$e\uparrow$ 能级就会与价带共振。因此，Cr_i 的双施主行为被抑制，而没有严重影响单施主能量。

但是，对于填隙钴，e↓能级的特征和它对晶格弛豫的敏感性至今未测出，因为硅中的填隙钴易于扩散(例，Utzig，1989)使得这类填隙原子热稳定性太低，而不能观察到任何预测的能级。如前所述，铜没有深能级，应该只稳定在正电荷状态。基于类似的原因，硅中的镍由于它的闭合的 d 壳层只能呈中性电荷状态。

· p. 170 ·

图 4-20 所示的实验单施主能级特别反映了自由原子 3d 电离能(图 4-4)，包括 Mn 和 Fe 之间(分别是自由原子的 d^5 和 d^6)的特征交换跃迁(Hund 点)。如果中性填隙钒(V_i^0)有自旋 $S=5/2$，自旋有关的跃迁会发生在 $V^{0/+}$ 和 $Cr^{0/+}$ 能级之间，实际上也确实如此。如果 V_i^0 有自旋 $S=1/2$(见图 4-5)，这个特征跃迁将与由低自旋基态到高自旋基态的变化所引起的 t_2 能级的自旋分裂的增加有关。

对除了 $Mn_s^{0/+}$ 之外的 Si 中的替位 3d 杂质来说(Czaputa 等，1985)，直到现在其能级还没有被确切地确定。Si 中的 3d 金属主要散布在填隙位置上(Weber，1983)，对于像 Cu 这样的高可溶和快速淀积的金属来说，常常只要通过共扩散就能被转移到替位位置上(对于淀积效应，见本卷 11 章)。

对 $Mn_s^{0/+}$ 来说，理论(Beeler 等，1985a)预测在 $E_v+0.49$eV 处有一个能级，它与实验值 $E_v+0.39$eV 很好地吻合。一些电荷态，例如 Cr_s^0，Mn_s^+，Mn_s^-(图 4-11)和 Fe_s^+(Muller 等，1982)已被 EPR 识别，而且发现它们有高自旋结构。除了三面系中心 Fe_s^+ 外，其它都显示立方对称性。根据理论，Fe_s^+ 和 Fe_s^- 都不应是稳定结构。因此，预计 Fe_s 不会在禁带中产生深能级。不过这些都基于 Fe_s^0($S=0$)的低自旋结构是正确的基态的理论结果。高自旋基态($S=2$)将支持存在自旋为 $S=3/2$ 的 Fe_s^- 和单施主能级。

理论预测，4d 金属倾向于散布在硅中的替位位置上(Beeler 和 Scheffler，1989)。总能量计算表明，对代表 3d，4d 和 5d 系的 IB 离子族(Cu-Ag-Au)来说，从 Cu 到 Au 逐渐增加的非局域化缺陷状态使得替位位置的稳定性比填隙位置显著增大。4d 金属能级的实验结果相当不确定。只有 Rh 的两性性质和能级位置与理论吻合，已经对硅中替位 Pd 的双施主对双受主的活动性，以及硅中替位 Ag 的单施主对二受主活动性作了预测(Beeler 和 Scheffler，1989)。表 4-1 表示了 Rh(Czaputa，1989)，Pd(Landolt-Bornstein，1989)和 Ag(Baber，1987)的两性性质，但没有多能级系统。表中的能级假定与在替位位置的金属有关。这个假设通常只被所研究的金属的高的热稳定性所支持。很明显，对较重的 4d 金属，尤其是 5d 族，由于缺陷状态的相当的非局域化，Jahn-Teller 畸变不再被交换分裂所抑制。对于与上述空位模型相容的状态来说，预测最终的低自旋结构中出现对称性降低的畸变，是最自然不过了。在任何情况，毫无疑问，对 4d 和 5d 族，晶格弛豫应包括在能级的计算中，以尽可能地接近实验结果。

· p. 171 ·

Fazzio 等(1985)研究了硅中替位 IB 族的理论方面。他们发现这些杂质组成一个双能级、三电荷状态的两性系统，其中施主和受主跃迁都来自于反键 t_2 带隙态(比较图 4-18 的 Ag 和图 4-16 的 Cu)。但是，伴随着系统中显著的非

表 4-1　硅中替位 4d 和 5d 过渡金属的能级

(实验值)(参考文献见本文中)

Metal		Donor level (eV)	Acceptor level (eV)
4d	Rh	$E_c-0.57$	$E_c-0.31$
	Pd	$E_v+0.33$	$E_c-0.23$
	Ag	$E_v+0.34$	$E_c-0.54$
5d	Pt	$E_v+0.32$	$E_c-0.23$
	Au	$E_v+0.35$	$E_c-0.55$

局域化，将发生 Jahn-Teller 畸变。因此，预期的中性杂质的自旋状态不是从由非弛豫的晶格产生的(例如，图 4-18 中 Ag 的 $S=3/2$)，而是依赖于晶格畸变 t_2 分裂态的占有率。由此应得出一个双占有自旋对类 a_1 能级和一个单占有类 b_1 能级得到 $S=1/2$(再参考 Watkins 的空位模型(1983))。

从表 4-1，对于 Ag 和 Au 可以导出一个有效 Hubbard U，大约为 0.3eV[公式(4-10)]。Fazzio 等(1985)比较了他们计算的 Franck-Condon U_0 值和 U 的实验值。他们发现对施主或受主跃迁，晶格弛豫的贡献大约为 0.15 到 0.25eV，它们趋于彼此抵消使有效 U 值接近"垂直的"Franck-Condon 值。

Pd 和 Pt 的情况应该类似，对这些金属，有效 U 看上去增大了 0.5eV(表 4-1)，并且负电荷态应有自旋 $S=1/2$，这些都与实验吻合。但是，依然存在对 4d 和 5d 族过渡金属孤立的替位位置的正确辨认的问题。例如，已讨论过的硅中金的受主和施主跃迁是否引发自同一个中心的问题(Lang 等，1980；Ledebo 和 Wang，1983；Utzig 和 Schroter，1984)，尽管硅中 Au 是 25 年来研究得最透彻的系统。其中一个原因可能是目前还没有找到确定的 Au^0 ($S=1/2$)的 EPR 信号，以及如果刚刚假设讨论过的模型是充分的，那么 Au^+和 Au^- 不应有任何不成对的自旋。另一方面，利用 Feenstra 和 Pantelides 的俘获模型，又可以自然地解释由金施主和金受主来确定金浓度时的令人迷惑的不规则性。

• p. 172 •

4.3.4.2 化合物半导体和内部参考能级

通过在半经验紧束缚方法框架下自旋极化的计算对化合物半导体中替位阳离子的过渡金属进行了理论研究(Vogl 和 Baranowski，1985)。Ⅲ-Ⅴ族化合物 GaAs 和 GaP 以及二六族化合物 ZnS 和 ZnSe 中的施主，受主和双受主将形成高自旋基态。对它们能级的计算结果与实验数据非常吻合(例如，Ⅲ－Ⅴ族化合物中铁和钴的性质已由 Bishop(1986)和 Allen(1986)进行了非常详细的讨论)。在图 4-21 中，给出了 GaAs 的例子，通过这个图可以看出(这次是对受主)，自由离子的能级趋势再次表现为一个衰减的形式。注意：Mn 和 Fe 之间的特征自旋相关跃迁仍然来自组成 GaAs 中受主电离初态的有效 $d^5(Mn^-)$ 和 $d^6(Fe^-)$结构。对Ⅱ－Ⅵ族化合物中的过渡金属施主，这个结论同样正确(见图 4-22)。

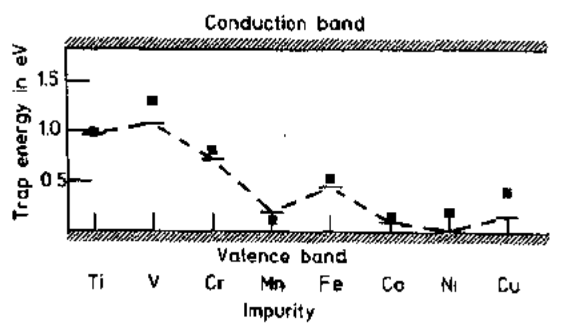


图 4-21 GaAs 中 3d 过渡金属受主能级的计算值(虚线)和实验值(正方形)(引自 Vogl 和 Baranowski，1985)

只要包含高自旋态，这个跃迁就不仅取决于替位杂质的正常电荷态，而且取决于被替位原子的价电子数。

更进一步，这个趋势可以推广到整个半导体类。能级能量(电离焓)可以间接以价带边为基础来测定。至少在某些半导体材料中(例Ⅱ－Ⅵ族或Ⅲ－Ⅴ族)，它的变化可近似地由实验光阈值的差给出(Harrison，1980)。在图 4-22，给出了实验价带相关能级，对每个固体，都与相应的光阈值相校对(把 ZnS 当作一个参考基体)。很明显，这个过程非常清楚地展示了整个 3d 过渡金属族在不同半导体中的普遍的趋势(Vogl 和 Baranowski，1985)，以

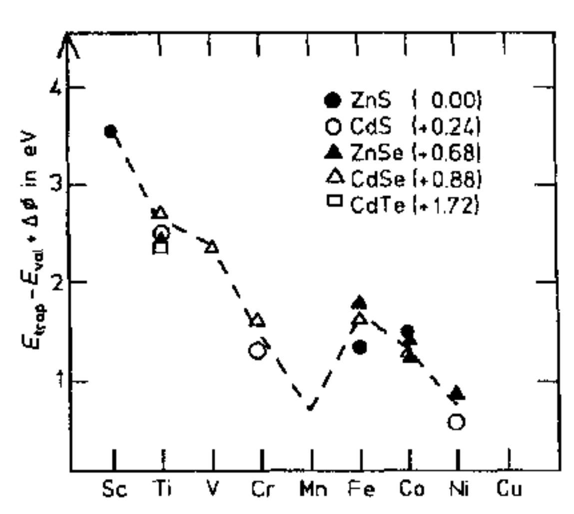


图 4-22 经相应的光阈值 ΔΦ 修正后，三五族和二六族化合物族中的 3d 系的施主能级的价带(实验值)，把 ZnS 取作参照系统，它的 ΔΦ 取为 0(引自 Vogl 和 Baranowski,1985)

及这个趋势和在自由离子[图 4-4(a)]中观察到的趋势密切联系。更进一步，这个统一的趋势说明了存在一个一定的参考能级，当基体晶体改变时，给定的过渡金属杂质将被钉扎在这个能级上。

有实验证据表明，异质结中的价带带阶仅仅是给定的过渡金属在组成异质结的两种化合物中的能级位置的差(Langer 和 Heinrich,1985;Delerue 等,1988)。由于这些发现，可以建立一个内部参考能级，从而绕过了半导体表面对外部光阈值能量的贡献(Zunger，1985；Tersoff 和 Harrison，1987)。

• p. 173 •

Caldas 等提出这个参考能级与反键阳离子 t_2 对称态(真空钉扎)有关，但是，对组成异质结能带校正参考点的阳离子和阴离子悬挂键的平均内能存在争议(Lefebvre 等,1987)。这两种观点将继续被讨论，但对Ⅲ V 族化合物，后一种平均值更加接近钉扎，因此，至少对这类半导体更加合适(Langer 等，1989)。一旦这个参考点建立，而且在半导体中给定金属的深能级特征化之后，就能以一定的精确度预测其它同类晶体中的能级。

人们发现施主或受主能级的等温压力系数有更加一致的趋势。一般来说，深能级的压力系数比浅能级的大两个数量级，因而可用于实验上定义深能级(Jantsch 等,1983)。Nolte 等(1987)通过选择具有类空位能级结构的深中心作为参照，建立了压力系数和带边畸变势之间的关系。最后，深能级的压力系数被解释为在电离中的晶体体积的等温变化，从而得到了在替位和填隙深中心周围的对称畸变的量度(Samara 和 Barnes,1986；Weider 等,1989;Feichtinger 和 Prescha,1989)。

4.3.5 激发态

4.3.5.1 内部跃迁

在 4.2.2 节，已讨论过在缺陷和伴随的电子-声子相互作用的固定电荷状态下的内电子跃迁。对于过渡金属，这些激发被称为内部 d→d* 跃迁。根据多电子体系的总能量变化

$$\Delta E^{(ij)} = E^{(j)}(e^{m'}t_2^{n'}) - E^{(i)}(e^{m}t_2^{n}) \tag{4-14}$$

其中 i,j 代表多重表示下标，$e^{m'}t_2^{n'}$,$e^{m}t_2^{n}$ 表示主要的单电子结构(Singh 和 Zunger,1985)。在方程(4-14)中，包含了受激电子-空穴的贡献，因为受激电子和留下来的空穴仍然部分被束缚。除了基态，结构间混杂可能非常大，因此，单电子能级描述表示了该结构对较高多重项的主要贡献。通过吸收和荧光光谱已观察到了许多内部跃迁(例如，Landolt-Bornstein,1989)。它们都可以为电子结构和深中心的对称性提供有价值的信息，尽管荧光可能被其它竞争中心掩盖或被有效无辐射复合的强电-声耦合所抑制。Zunger(1986)整理了

过渡金属在各种半导体中和内部跃迁有关的研究数据。

一般地，对一个给定的品种只能观察到一个"氧化"态。这个状态 d^N 由"激活电子"（例如，Co^{2+} 的 d^7，Ni^+ 的 d^9）的数目 N 决定，而不要和给定基体的杂质的电荷态相混淆。例如，一个 Co^{2+} 的氧化态对应Ⅲ－Ⅴ族化合物中的正常电荷状态 Co^-；当替位阳离子时，对应Ⅱ－Ⅵ族的 Co^0；在硅中对应 Co^{2-}。对填隙位置，氧化态和正常电荷状态一致。为了将内部跃迁和电离相联系，图4-23表示了一个例子，把实验得到的单施主活动性（$Fe^{0/+}$）同ZnS中替位Fe的到激发态的守恒跃迁（Co^0）的电荷状态结合起来。对所有有关的状态，多电子多重态 $^{(2s+1)}\Gamma$ 用自旋多重性（2s+1）和四面体点群中的轨道对称性（Γ）来表示。在电离中，氧化态从 Fe^{2+} 变到 Fe^{3+}，但是已观察到向 d^N 系统更高激发态的跃迁，作为在导带中的共振而出现（Baranowski 和 Langer，1971）。

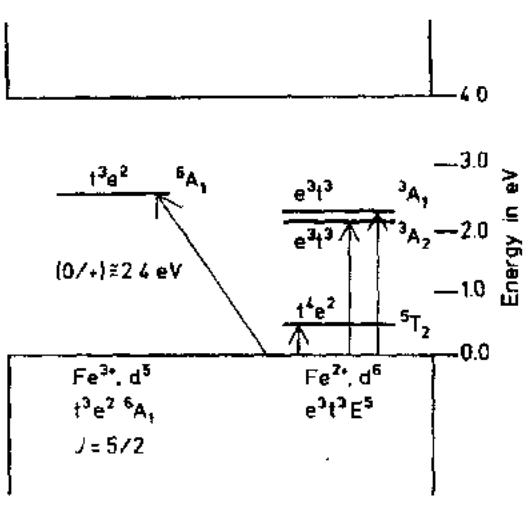


图4-23 将ZnS中Fe的单施主能级同实验观察到的内部跃迁联系起来的能级图。插入的是表示参与电离（左）和内部激发（右）的基态结构的参数（包括正的正常电荷态的自旋 $J=S$）（引自 Zunger，1986）

• p. 174 •

在 d→d* 谱中一个单固定氧化态的发生（另外观察到了几个邻近状态的跃迁（Zunger，1986））以及不同半导体中给定杂质的内部跃迁谱都相似的事实，用现在讨论的深中心的电子结构来解释就不足为怪了。由于电荷态（或氧化态）被保存，就没有4.3.3.2节中讨论的屏蔽的动态方面，因此，跃迁能量 $\Delta E^{(i,j)}$［公式(4-14)］大致覆盖了和反映局域电子结构的自由离子一样的范围（4.2.1节）。尽管如此，当一个电子从一个非束缚的e能级激发到一个混杂 t_2 能级时，它实际上从杂质位置转到了配位体位置。发现GaAs中 $Fe^{-/0}$ 跃迁的光学截面远小于Cr和Cu的类似的电离的光学截面（Kleverman 等，1983），反映了初态的不同空间扩展（对于Fe的e，Cr和Cu的 t_2）。

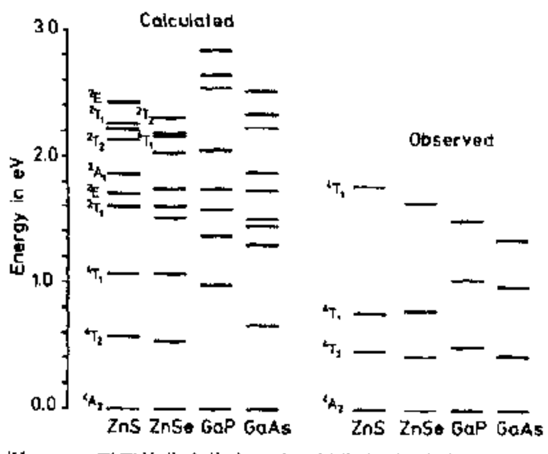


图4-24 三五族化合物中 Co^{2+}（氧化态）的计算和观察的多重结构。理论值由 Watanabe 和 Kamimura 计算出（1989）

正是在轨道特征上的这个区别使得很难在经验配位场理论内处理过渡金属的多重态效应。这一点最近由 Watanabe 和 Kamimura（1989）指出，他们回顾了以前试图把多重态效应包含在第一原理方法中的尝试。图4-24图示出，与实验测得的多重态结构相比较，这些计算的准确性所能达到的程度。ZnS的实验值来自 Weakliem（1986）和 Koidl 等（1973）；GaP的来自 Weber 等（1980）；GaAs的来自 Hennel 和 Uba（1978）；ZnSe的来自 Baranowski

(1967)。从上层$^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$跃迁,随着共价从 ZnS 到 GaAs 的增加,一个微弱的化学趋势越来越明显,而且它已由计算定性地得出。

· p. 175 ·

为了考虑空间和自旋引起的相关性,(Deleo 等,1982)将无自旋限制形式下 X_α 聚类方法同前面所讲的 Hemstreet 和 Dimmock 的方法结合起来,计算出了硅中填隙 3d 过渡金属多重态结构,但到目前为止,还没有发现相应的 $d \rightarrow d^*$ 跃迁。

4.3.5.2　类 Rydberg 态

在 4.1.1 节和图 4-2 中讨论深中心的基本物理时提到过,深中心的基态能量几乎唯一地由短程中心晶胞势决定,但只要中性深中心通过激发电子到导带或激发空穴到价带而电离,由于带电中心引起的屏蔽库仑势在原则上会引起一系列的浅激发,这可用有效质量理论 EMT 来解释。这些距相关带边很近的紧密间隔的能级在所谓的"级联俘获"中有很重要作用。在这个过程中,一个载流子先被俘获到高激发态,然后它通过每次发射一个或非常少的几个声子一级一级走向较低的能级。最后,通过多声子发射或光发射跃迁,载流子可从最低的级联态(在低温时,从这个状态的再发射可以忽略)中掉进处于深处的基态。级联过程起初用于浅中心(Lax,1960)。在理论上,这个过程和温度的关系可用形式 T^{-n}来表示,其中 n 的值一般为 $1<n<4$(Crimmeis,1980a,b)。

Krag 和 Zeiger(1962)通过吸收研究了注入硫的硅,从它们的分辨得很清楚的谱线中得到了深中心的基态和激发态的束缚能,后者与 EMT 吻合得非常好。最近,通过应用不同的光谱学方法(见 4.4.1 节)研究了硅中的钴系,得到一个类似氦的能级结构。对于硅中的过渡金属,通过吸收和光-热电离谱(PTIS)都观察到类 Rydberg 系,并用 EMT 理论得到了解释(Grimmeiss 和 Kleverman,1989)。对于研究低溶解度的深中心,PTIS 可能是一个很有用的工具,因为这个方法完全与缺陷浓度无关(Kogan 和 Lifshits,1977)。PTIS 是一个两步的过程:先是从基态到激发态的光激发,然后是激发中心的热电离。由于 PTIS 信号由感应光电流和光电容量(结技术)得到,被研究的样品本身就起着光子探测器的作用。在一定温度范围情况下,这个方法产生一个分辨率高达 0.03meV 的分立谱线。

· p. 176 ·

图 4-25(b)显示了从硅中中性填隙 Fe (Fe_i^0)中得到的 PTIS 谱和 FTIR 谱(红外透射傅里叶变换谱)。在 Fe_i^0 透射谱中辨别这些谱线是在三个交叠的 EMT 系的基础上的,每个系都与图 4-25(a)中画出的 EMT 图一致。

当库仑势中的 p 状态被各相异性有效质量所分裂时,s 状态就被多谷相互作用所分裂。Fe_i 的对称性是四面体的,由于硅中存在六个等值的导带最小值,因此,类 s 状态应该分裂为

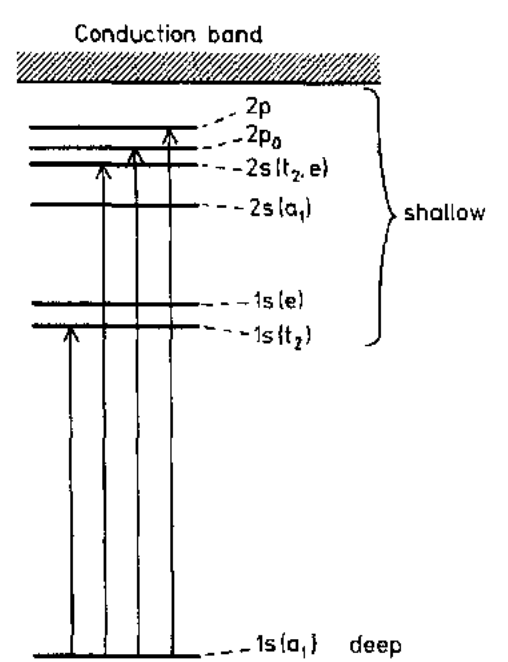


图 4-25(a)　硅中类 Ryberg 态的能级图(见文中)

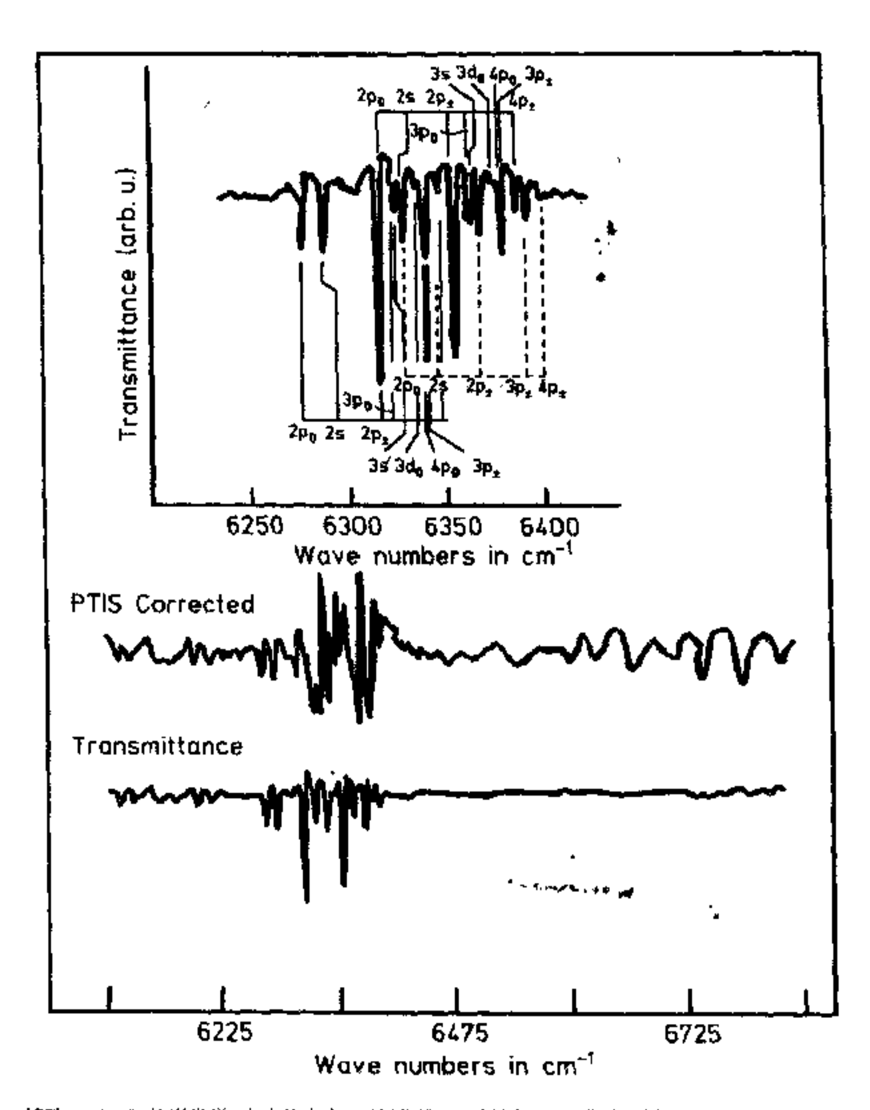


图 4-25(b) 填隙 Fe(Fe_i^0)的激发谱,由光热电离(顶部曲线)和透射率(下部曲线和插图)得到(引自 Olajos 等,1988)

一个 A_1 单重态,一个 T_2 三重态和一个 E 双重态,其中最强的分裂发生在 1s 状态。

1s(T_2)和 1s(E)态的简并有时被自旋谷分裂提高(Aggarwal 和 Ramdas,1965)。很明显,真正基态并不由势能的库仑尾决定,因为它包含深能级成分,但即使较高的 2s 和 3s 状态在能量上也比 EMT 预测的低,因为它们仍受到中心晶胞局域吸引势的作用。此外,图 4-25b 中的三族包含了 EMT 禁止的跃迁,同时又丢掉了到分裂 1s(T_2)态的跃迁。因此深中心的正常电荷态可以很容易地从一个分辨得很清楚的 Rydberg 系中的类 p 态的间距而得出(和 Z^2 成正比)。而对中心的对称性来说,微扰谱(例如,单轴应力下的 FTIR)可能更有用(Krog 等,1986)。图 4-25(b)中所示的在透射光谱中有三个 EMT 族,可能是由于终态的自旋轨道分裂。因为在激发到低态时留下的 Fe_i^+ 中心有一个轨道简并基态($^4T_2$)。

除了与 FTIR 的发现有本质相似的浅态的线谱外,图 4-25(b)的 PTIS 谱显示了一个在较高能量时清晰可辨的结构。相应跃迁的终态必须在导带连续谱中,这些线源自于高阶吸收过程。其中,直接无声子光电离与由基态到伴随内部声子发射的束缚激发态的跃迁发生共振。因此,PTIS 谱的细节在较高能量处被重复,就像它们被参与的声子的能量移过去

似的。这些所谓的光助 Fano 共振(Janzen 等,1985)可能对决定研究的中心是施主特征(电子激发)、还是受主特征(空穴激发)非常有用。因为在硅中对于施主来说,只有谷间声子参与这个过程(Harrison,1956),而对受主来说,只有区域中心声子参与这个过程(Watkins 和 Fowler,1977)。

· p.177 ·

金和铂的受主同样观察到类 Rydberg 谱(Kleverman 等,1987,1988,Armelles 等,1985),而且发现类似硅中的铟的浅中心。因此,可以认为EMT 和深中心的浅激发态的兼容性已经被建立起来了。

4.4 几个所选系统的性质

4.4.1 硅中硫族

由于应用和物理上的原因,硫,硒和碲在硅中形成的杂质引起很多人的兴趣。首先,这些元素可用作红外探测器(Sclar,1981;Migliorato 和 Elliott,1978),其次,这族与硅等电子的元素(在都有十个外层电子这个意义上),产生了一个既有深束缚基态,又有类 Rydberg 激发态的电子结构,此外,它代表了确定替位或填隙位置完全由理论决定的一个例子(Beeler 等,1985b)。氧是器件制造中一个非常重要的杂质,因为它积极参与吸杂和淀积效应,并且形成所谓热施主(TD)(Claeys 和 Vanhellemont,1989;关于 TD,又见 4.4.4 节)。氧的行为比较特殊,而且它不占据 T_d 对称晶格位置。至于其它半导体,氧在辐射复合,特别是在 GaP 中的作用被 Dean(1986)详细讨论过。

· p.178 ·

4.4.1.1 *硫,硒和碲在硅中*

Bernholc(1982)、Singh(1983)以及 Beeler 等(1985b),利用第一原理 Green 函数法和经验紧束缚法(Vogl,1981)计算过替位型硫属的单粒子基态的电子结构。这些结果与存在于 a_1 对称的类基体态中的单电子基态相一致。但是,与自由离子相比,它们在束缚能量的次序上有所不同(Singh 等)。图 4-26 给出了一个简化的相互作用图,它对其它的 sp 键杂质也应该适用(比较 4.3.2.1 节中二重态模型给出的这样的图)。因为 t_2 对称悬挂键状态由于和原子 p 态的相互作用而被推到导带,而六个杂质电子中的四个需要重新填充价带中的键 t_2 态,因此,剩余的两个电子必须填到只能容纳两个自旋方向相反的电子的 a_1 对称带隙能级。所以,硫族只能作为双施主,这已被

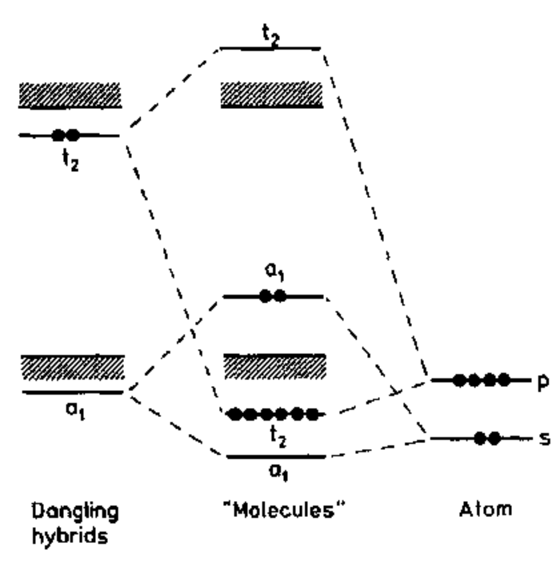


图 4-26 硅中替位位置的中性 Co 的简化相互作用模型

实验所证实。

利用 DLTS(深能级瞬态谱)监测掺有硫、硒和碲的硅中的热发射率(公式 4-6),可以在禁带的上半部分建立两个能级(Grimmeiss 等,1980a,1980b;Grimmeiss 等,1981)。通过吸收研究和 PTIS 谱线可得到这些中心的精细电子结构,例如图 4-27 的例子显示了 $Te^{+/++}$ 跃迁中的两个施主能级中较深的一个(对 Te 的正电荷态研究吸收)。光电离截面的能谱相关性(式 4-9)显示了由光热电离产生的分辨得很清楚结构(见前一节),它可以扩展,而且发现与吸收线(图 4-27 的上半部分)在 0.2meV 的范围内吻合。在整个谱线中测定了 Te^{+} 的 $2p_0$ 和 $2p_{\pm}$ 类 Rydberg 状态之后,对一个双电离的杂质($Z=2$),2p 线的间距与 EMT 预测的一致。由 EMT,单正电荷中心的 $2p_{\pm}$ 态位于导带的 6.4meV 之下。由图 4-27,在 5K 时第二施主的光电离能就应是 385meV+4*6.4meV,由此得出 $E_{opt}=410.8$meV。这和由 PTIS 谱线得到的电离能很吻合。

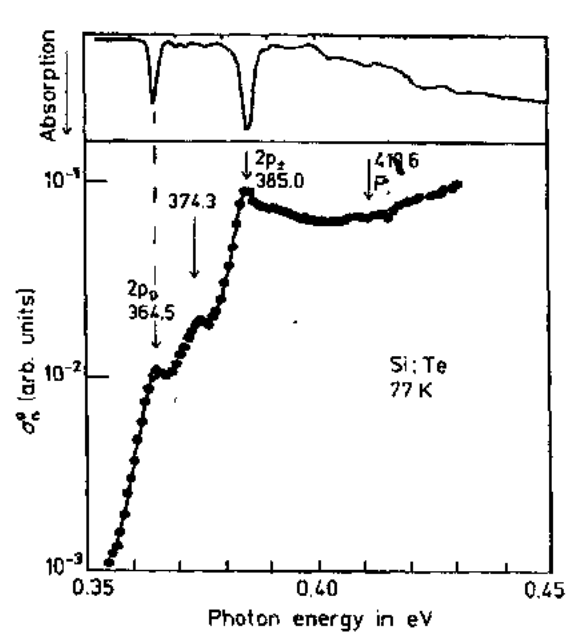


图 4-27 Te^{+} 和 PTIS 结构的光电离横截面,正好在标以 F 的直接光电离下面(下面的曲线)。硅中 Te^{+} 的 $1s(A_1)\to 2p_0$ 和 $1s(A_1)\to 2p_{\pm}$ 的吸收谱(上面的曲线)(引自 Grimmeiss 等,1981)

• p.179 •

对硫和硒作过类似的研究,并证实了迄今讨论过的硫族的双施主的图像(见 Grimmeiss 和 Janzen 的综述,1986)。表 4-2 用于说明在硒的情况下,可以达到光激发的能级结构。碲,硒和硫的原子 s 轨道能量分别是−19.06eV,−22.77eV 和−23.92eV(Fischer,1972;Clementi 和 Roetti,1974)。如果把这些值与图 4-26 的相互作用模型相联系,在碲,硒,硫族中,s 轨道能量降低,和反键 a_1 带隙能级发生的一样,这是由于杂质的 s 电子和空位的 a_1 对称轨道间的相互作用减小的缘故。这个系列的电离能对第一个施主是 199meV,306meV,318meV,对第二个施主更加分明,分别是 411meV,593meV,613meV,这个化学趋势证实了这个定性地包含了引用的计算结果的模型。

表 4-2 硅中 Se^0 和 Se^+ 的激发能相关基态(能量的单位都是 meV)(引自 Janzen 等,1984)

	$1s(T_2)$	$2p_0$	$2s(T_2)$	$2p_{\pm}$	$3p_0$	$3p_{\pm}$	Cond. band
Se^0	272.2	295.1	297.4	300.3	301.2	303.5	306.6
Se^+	427.3						
	429.5	547.2	553.9	567.6	571.6	581.0	593.2

• p.180 •

为了和给定的电子结构模型完全一致,图 4-28 给出了 Te^{+} 的 EPR 谱,它的参数在原则上与方程(4-12)自旋 $S=1/2$ 的自旋哈密顿一致。但是必须注意,硅中硫族的实验还没

能确定这些原子是占据替位位置还是填隙四面体位置(包括 EPR 和 ENDOR，Spaeth，1983，Grenlich-Weber 等，1984)。因此，这个问题唯一依靠的是和替位原子的电子结构的理论结果一致。

剩下的一点问题是进行替位和填隙硫族的总能量计算(Beeler 等，1985)，结果发现这两种类型的能量相差几个 eV 的数量级，这大大有利于替位位置。

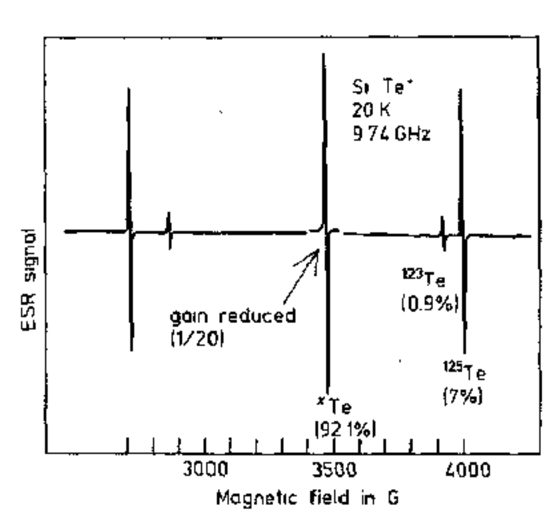


图 4-28 硅中 Te 的 EPR 谱线。强度较低的远离中心的谱线被与 Te 同位素的非消失核自旋 I 的超精细相互作用所分裂(加入了 I 和相关的量)(引自 Grimmeiss 等，1981)

4.4.1.2 硅中的氧和氮

硅中 O 和 N 都可以用图 4-26 来描述，其中没有 Jahn-Teller 畸变。因为 A_1 基态不是轨道简并的，但氧(Watkins 和 Corbett，1961；Corbett 等，1961)和氮(Brower，1980，1982)都不占据 T_d 对称位置。相反，当氧被一个空位俘获时，就形成了所谓的 A 中心结构上，它包含一个远离中心的被两个 Si 原子束缚的氧原子，剩下的两个形成了一个重构键。与硫族的其它原子的电子活动性不同，这个中心产生一个单受主能级，比导带边低 0.17eV(Brotherton 等，1983)。

氧可以中断硅的键以形成一个非线性成键分子。在这个相当填隙的位置上(Hrostowski 和 Adler，1960)，氧在电性上不活跃(Corbett 等，1964)，但在过饱和溶液中，它将在高温下游离以形成一序列的和氧有关的缺陷。它们中最引起兴趣的将会在 4.4.4 节简要讨论。

4.4.2 $Al_xGa_{1-x}As$ 中的 DX 中心

关于三五族三元合金中施主的详细研究揭示了他们在电子结构上的复杂性，发现深中心的光电离能远大于热电离能，表明存在较大的晶格弛豫(Lang 和 Logan，1977；Lang 等，1979)。深中心被认为是由施主 D(例如 Si)和一个未知缺陷 X 所组成，因此命名为 DX 中心。最近通过非常敏感的光电离研究证实了存在大的晶格弛豫(LLR)(Mooney 等，1988a；Legros 等，1987)。越来越多的人认为 DX 中心的所有激发物理特征(例如，浅深亚稳定性，持续光电导或热电子陷阱)仅仅是孤立施主的性质。尽管如此，仍然没有一个确定的微观模型，预计最近的一个微观模型可能是个突破(见 4.4.2.2 节)。

工艺上，DX 中心与 MODFET(调制场效应晶体管)的器件不稳定性有关(Theis 和 Parker，1987)。建议通过自补偿来限制自由载流子密度(Theis 等，1988)。

4.4.2.1 大晶格弛豫和亚稳性

如 4.2.2 节讨论的，中等大小的晶格弛豫必然要影响各种施主或受主能级在禁带中的位置(图 4-7)，有时甚至影响负 U 能级的次序。在非常大的晶格弛豫情况中，还可能发生其它效应。这又可以用 DX 族的典型位形坐标图(图 4-29)来说明。初看上去，如果把

LLR 图和图 4-7 中给出的作比较,没有发现有什么显著的不同,但实际上有两个重要的区别(首先,忽略虚线表示的抛物线)。

• p. 181 •

1) 在图 4-29 中,晶格弛豫能 $S\hbar\omega$(见图 4-6),(通过光电离能 E_{opt} 和热电离能 E_{th} 的差来测定)比用 E_{th} 测定的弛豫结构在总能量上的差要大得多。图 4-7 中弱耦合范围内显然不是这样($E_{opt}-E_{th}\ll E_{th}$)。

2) 俘获势垒 E_B 增大了,导致了一个小而且强热活性的 σ_n,但是更加值得注意的是电子在热激发时从深中心跑到导带要克服的势垒 E,现在它大体上要加上 E_{th}($E=E_{th}+E_B$)。

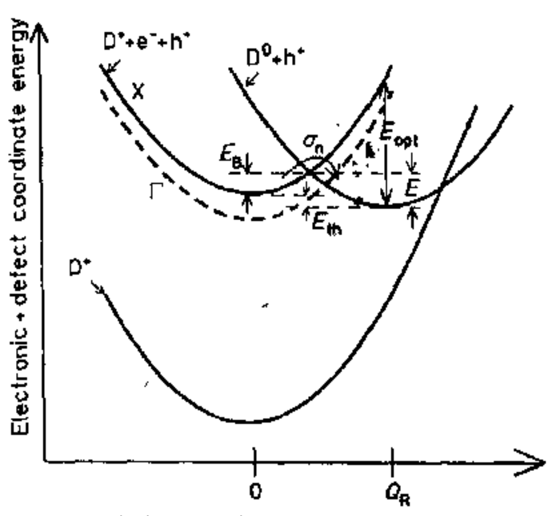


图 4-29 表示 DX 中心大晶格弛豫效应的传统结构坐标图。在 Q_R 处移位的抛物线表示在稳定位置的缺陷,产生了深能级。虚线抛物线表示深能级和导带在 Γ 对称点共振的情况(见文中和图 4-31)(引自 Lang,1986)

情况 1)代表了可能发生非本征自陷的区域。由于这个现象,孤立的只能通过它的长程库仑势来束缚电荷载流子的缺陷,可以形成深束缚态。这个机制基于强电-声耦合和中心的弱中心晶胞势之间的相互作用,因此同样的施主品种应引起深能级和浅能级行为,这两个能级被一个能量势垒分开。

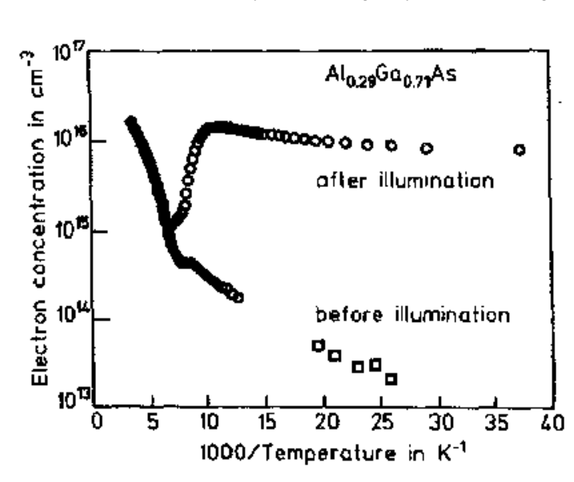


图 4-30 轻微掺 Si 的 $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$ 自由载流子浓度,由霍尔效应测量得到(引自 Theis,1991)。类氢能级的真正激发能不能从这个图中导出,在低温光照后,因为可能发生金属-绝缘体跃迁(Kafsumoto 等,1987)

图 4-30 显示了一个浅-深双稳定性的实验证据。一个轻微掺 $Al_{0.29}Ga_{0.71}$ 的硅的样品(Al 的摩尔分数 $x=0.29$ 使得合金成为一个直接禁带半导体,因为导带极小值在 Γ 点是在最低能量处,见图 4-31)在暗场被冷却,同它慢慢加热时一样,可以确定霍尔自由载流子浓度。在冷却过程中,可以达到一个与冷却速度有关的温度,在低于该温度时,由于两个弛豫势垒,导带中的电子(上述情况 2)不再能和深能级平衡。因此在 Q_R 处深能级结构中的大部分 DX 中心将被占据(图4-29),但有一小部分电子会被冷冻到浅能级,简单起见,它也可以用图 4-29 中 $Q=0$ 处靠上面的一个抛物线图线来表示。实际上,代表被占据浅状态的抛物线 D^0+h^- 应在 $D^++e^-+h^+$ 之下一些。不过中心同样在 $Q=0$,因为浅能级主要从 X 导带状态得出。

• p. 182 •

加热试样,不做任何光照,将把电子从浅能级热激发到导带。电离能将在图 4-30 中的低温区域反映出来。在温度较高、势垒 E 被克服时,深能级加入到电离中来,Hall 曲线的斜率将发生很大变化。最后,假设 $Q=0$ 的结构,几乎所有的中心都是空的。到目前为止,

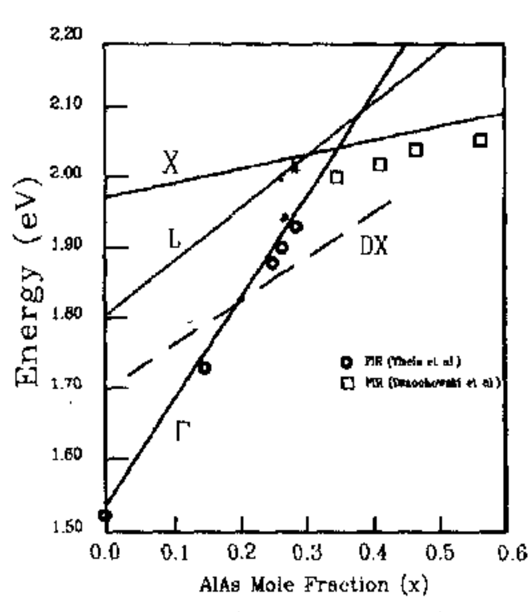


图 4-31 Al_xGa_{1-x}中由远红外跃迁引起的类氢能级电离能(数据取自 Theis(1985)和 Dmochowski 等(1988))。虚线指出各种不同的 Al 摩尔分数的深 DX 能级的位置

从图 4-30(光照前)一个(补偿的)两性中心同样也是可以想象的,但是低温光照导致持续的光电导,意味着自由载流子浓度在光照下达到一个高能级,当光去掉后,其变化也很小,在图 4-29 中,这意味着通过光电离(和 E_{opt}有关),DX 中心从深能级结构转换到浅能级结构。图 4-31 显示了远红外跃迁的数据,其中对直接禁带材料($x<0.35$)(Theis 等,1985)和间接禁带材料($x>0.35$)建立了类氢能级(Dmochowski,1988)。

条件(2)意味着 DX 中心的另一个典型性质。在 $x_{crossing}=0.35$ 时,直接带隙(Γ)变为间接带隙(X)的地方深能级(掺 Si)位于导带边以下 160meV 下。沿着降低 Al 克分子份数的方向改变半导体合金的组成,导致电离能 E_{th}下降。最后,深层能级在 $x=0.2$(见图 4-31 中标有 DX 的虚线)时进入到图 4-29 中用虚线抛物线表示的 Γ 导带,但是即使在这种情况下,中心保留了它的压缩的边界状态,因为实验表明弛豫和热激发射势垒(图 4-29 中 E)都与基体能带结构无关(Mooney 等,1986)。在传统模型中,变化合金组分时,势垒 E 的稳定性要求存在选择规则,通过这些规则热电子发射主要和 L 导带状态相联系。这些规则的理由是深能级似乎遵循 L 能带最小值(见图 4-31)。因此,当对 $x<0.22$,热俘获和持续的光电导在共振时深能级趋于消失(因为俘获势垒 E_B 增大),这个能级能被一个热电子过程永久占据(Theis 和 Parker,1987)。在高掺杂时,其中费米能级远高于导带边,即使是在 GaAs 中,也观察到了热俘获。

• p. 183 •

4.4.2.2 DX 中心的一个微观模型

虽然可以通过实验建立像图 4-29 中那样以 LLR 图为模型的所有能级,仍然存在关于稳定弛豫根源的基本问题。如果 DX 中心是络合物,那么在电离中改变电子结构可能导致分子重组(见 Watkins 的第三章中碳碳对(C_iC_s)了解得很透彻的情况)或络合物中一个成分变到更远的晶格位置上(见下节讨论的施主-受主对)。

然而关于 DX 中心的大多数实验表明,DX 中心浓度大致等于施主浓度。这特别表现在 Mizuta 等(1985)和 Maude 等(1987)关于 GaAS 中施主相关能级的静力压实验中。另一方面,GaAs 中的大部分施主占据替位位置(Maguire 等,1987)。Morgan(1986)提出了施主原子的填隙移位。Chadi 和 Chang 假设了一个类似模型。其中晶格弛豫包括一组五族施主(例如 Si)从替位 Ga 的位置移到一个三重坐标的填隙位置,或者一个 Ga(或 Al)原子移到 As 的晶格中和一组六族施主(例如 Te)相邻的填隙位置上去。但是这些大的畸变,留下一个空位 V_{Ga},应该通过俘获一个额外电子影响负 U 行为而稳定(Khachafuryan 等,1989)。Si_{Ga}的光电离在这种情况下意味着在填隙位置的带负电的 Si 原子经过不稳定的中

性中间态(如前所述,通过热激发越过势垒 E 可以达到这个状态),然后通过放掉一个外电子弛豫回到非畸变的 Ga 位置。反过来,通过俘获一个电子,正中心经过了中间态,然后再俘获另一个电子弛豫到填隙位置。俘获势垒同样是 E_B。因此一个合适的结构坐标图需要第三个抛物线来表示中间态,该抛物线加在正电荷态($Q=0$)的抛物线和负电荷中心($Q=Q_R$)的抛物线之间。和相邻结构间只有非常小的势垒(与 E_B 和 E 相比)。显然,在这个模型下不需要指定选择规则来解释和组分无关的发射势垒,E,只要中间单电子态和负电荷双电子态($Q=Q_R$)不依赖于基质能带结构。

• p. 184 •

最近的研究表明,GaAs 中著名的 EL2 中心(见第三章)可能由一个 As_{Ga}反位缺陷所组成,具有 $V_{Ga}As_{i}$对的反位缺陷是亚稳态(Babranowski 和 Scheffler,1988)。如果把 Si_{Ga}代替 As_{Ga},这和上面描述的 DX 系统非常相似。

4.4.3 硅中深跃迁金属施主-浅受主对

与适当电荷态的基体浅掺杂剂配对为过饱和固体溶解驱动熵的衰变提供了一种可能的路径。这样的过饱和可以通过把填隙 3d 金属(例如铁)在高温(大于 1000℃)下扩散到硅试样中,然后把样品温度急剧降到室温来实现。填隙 3d 金属,例如 Cr_i,Mn_i 和 Fe_i 在室温或稍高温度时仍能移动,但在任何情况下,在快速冷却的过程中,它们不会很快地丢失高次的淀积,就像在 Si 中的 Co 或 Cu 观察到的那样。

在室温下,p 型材料中上述填隙系带正电(比较图 4-20 中施主能级的位置),然而实际上所有的替位浅施主(B,Al,Ga,In)都被占有并以负电荷状态存在。因此,配对过程被库仑相关反应截面强烈催化,最终在室温下完成,没有孤立的填隙原子留下。另一方面,成对束缚能变得主要由库仑相互作用来决定,在最近替位-填隙距离上其数值约为 0.5eV。这导致了由于对分解的低势垒以及反应

$$Fe_i^+ + B^- \Longleftrightarrow (Fe_i^+ + B^-)^0 \qquad (4\text{-}15)$$

其平衡建立在 30℃和 150℃之间(Kimerling 等,1981;Graff 和 Pieper,1981)。在较高温度时,铁离子不可逆地扩散到其它坑中,可能形成比较大的淀积。因此,如果这种对出现在大功率半导体元件(例如可控硅)中,它们将导致元件的热不稳定性和等级降低。

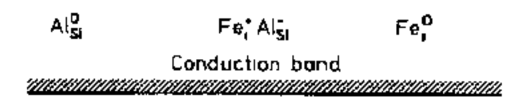
在一个浅-深对结构的电子结构中,深杂质保留了它的局域化特征,因此,孤立的 3d 杂质的众所周知的倾向再一次在对的能级中表现出来。但是,浅杂质引起的微扰使得自己对成为电荷态控制的亚稳态的一个很有趣的例子。用 EPR 已经识别到了 30 种铁络合物,其中一些即将加以讨论(Ammerlaan,1989)。因此,人们还没有从实验中得到有用的、缺陷专有"指纹"的情况下,对缺陷识别的问题留下了深刻的印象。

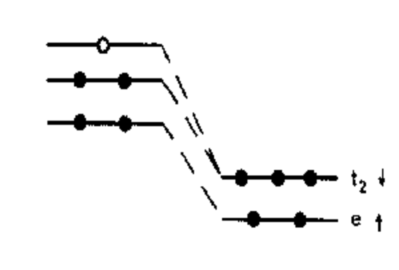
4.4.3.1 电子结构和趋势

把孤立组分 Fe_i^0 和 Al_s^0 放在一起时,可以用 Sceffler(1989)局部密度方法的理论计算结果,建立它们电子态之间相互作用的模型。在图 4-32 中,Fe_i^0 用图 4-17 中的自旋分裂单电子能级来表示。

• p. 185 •

Si 中中性替位 Al 的单粒子 t_2 对称基态大致可以放在价带 70meV 以上的位置,这是





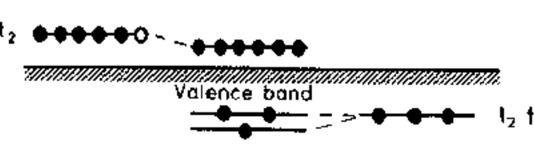


图 4-32 硅中间隙施主-浅受主对的相互作用模型。隔离 3d 杂质和"对"的 e↓能级都与导带共振，图中未标出(引自 Scheffler,1989)

实验得到的浅受主能级的电离能值(由于浅态的扩展性质，使电子弛豫比较小，所以这样做是可行的)。当相互作用开始时，因为排斥介电屏蔽的 Al 的势能，类铁能级移位到更高的能量(这时，共价相互作用变得不重要，因为相差较大的空间扩展几乎不允许两个波函数的交叠)。由于在〈111〉对中重叠降低对称的微扰，t_2 能级又被外加分裂(三角对称)。一个电子从类铁能级跃迁到浅 t_2 状态，由于上述原因它基本上保持不受影响。一般来说，成对完全由深中心形成，这并不正确，例如对 AuFe 络合物(Assali 等，1985)。在图 4-32 中，与孤立的 $Fe_i^{+/++}$ 相反，对在禁带中可能有两个类铁电离跃迁：相应于 $Fe_i^{+/++}$ 的 $(Fe_iAl)^{0/+}$ 和相应于 $Fe_i^{0/+}$ 的 $(Fe_iAl)^{-/0}$。

在图 4-33 显示了最邻近〈111〉对的能级，以及孤立的填隙杂质(Me_i=Ti，V，Cr，Mn，Fe)的施主和双施主能级。图中只有 Me_iB 对，不过它们的趋势与 Al 和 Ga 等其它的对一致，这个事实和图 4-32 的相互作用图吻合。因为浅施主只起相当被动的作用，从孤立的 3d 金属的双施主能级 $Me^{+/++}$ 导出了这个主要的趋势。这可以用图 4-32 的类铁单电子能级结构和简单紧束缚理论来解释(Feichtinger 等，1984)。单施主能级族的自旋相关跃迁被移位了(见 4.3.4 节)，而且发生在 Cr 和 Mn 之间。这至少是由对与能级趋势推出的 Cr_i 不存在第二受主能级($Cr_i^{+/++}$)的一个间接的证据，它与更直接的实验也吻合(Feichtinger 和 Czaputa，1981)。

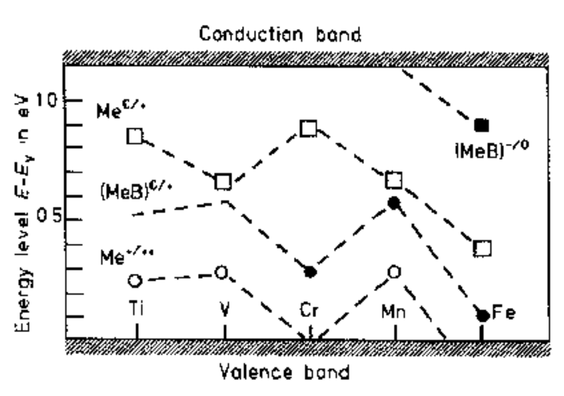


图 4-33 硅中填隙过渡金属(Me_i)硼对的实验能级的趋势。数据点被拟合起来并外延。图中比较了施主和双施主能级(引自 Feichtinger 等，1984)

4.4.3.2 电荷态控制的亚稳态

· p.186 ·

至于对的结合能，前一节讨论的对的电子结构提供了一个简单的离子模型。根据这个模型，将正电荷状态的 3d 填隙原子从第一邻近位置分离到第二邻近位置所需要的能量是

$$\Delta E_b = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0}\left[\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right] \tag{4-16}$$

其中 r_1 和 r_2 分别是位于〈111〉方向的对的间距和位于〈110〉方向的对的间距(ε 是 Si 的静电介质常数)。因此，在热平衡下，可以预料有一部分

$$f \sim \exp[-\Delta E_b/KT] \tag{4-17}$$

的对位于〈110〉方向，而金属位于和替位受主相邻的下一个最近的填隙位置上。如果假设填隙是双正电荷。那么，当填隙是成对结构时，对 Fe_i 和 Cr_i 来说，填隙也变成稳定的了(对孤立原子，$Mn_i^{+/++}$ 确已存在，见图 4-33)，那么 ΔE_b 应该变成原来的两倍。因此，对中 3d 成分的电荷态决定了是否有值得注意的一部分〈100〉"对"存在。

从结构坐标图(图 4-34)可以很容易得到进一步的结果，尤其对电离能，有如下关系：$E_2 = E_1 - \Delta E_b$(注意图中没有包括晶格弛豫)。在 Chantre 和Bois(1985)广泛的研究中，他们不仅发现和两个对结构有关的能级，而且在 Fe_iAl 对的情况中，和这个图的完全一致。在他们的 DLTS 实验中，他们证明样品(Schottky 二极管)在反偏的冷却过程中产生了一部分有〈100〉结构的"对"，并发现了两个强度不同的能级(在 $E_v+0.20eV$ 和 $E_v+0.13eV$)。冷却而不加反偏时，几乎抑制了全部的 $E_v+0.13eV$ 能级。不加偏置相应于结中出现自由空穴，有利于 $(Fe_iAl)^+$(和 $Fe_i^{+/++}$ 有关)占据对的状态，而加偏置的话，自由载流子离开处于中性状态(和 Fe_i^+ 有关)的对，则耗尽了势垒，因此，允许部分再定向。在 Fe_iAl 的情况中，三角对称(〈111〉对)和斜方晶系对称(〈100〉对)两种对结构都被辨认出来(Van Kooten 等，1984；Gehlhoff 等，1988)。

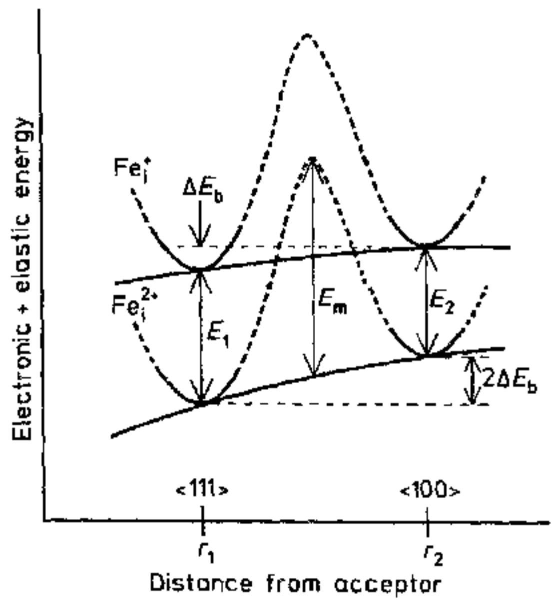


图 4-34 硅中 Fe 受主对的结构坐标图，以纯离子模型为基础，E_m 是原子由一个结构移动到另一个结构的势垒(迁移能)。E_1 和 E_2 表示电离跃迁。例，$(Fe_iAl)^{0/+}$〈111〉和 $(Fe_iAl)^{0/+}$〈100〉的电离跃迁(引自 Chantre 和 Bois，1985)

• p. 187 •

这个特殊的结构的亚稳态显然不包括晶格弛豫，而且应在由深填隙施主和浅受主组成的所有相似系统中观察到，只是取决于填隙原子是否有足够大的移动性以在较低温度下再定向。另一方面，得到关于诸如硅中的钴这样一类超快扩散类的电子结构的实验数据的唯一的途径可能是，对不同的对距离和不同的取向进行。

4.4.4 硅中热施主

氧是硅中研究最多的杂质，大部分研究集中于热施主(TD)的形成过程。它们在 350-500℃温度范围内热处理时形成，并产生复杂的缺陷可作为浅双施主。按照 Kaiser 等最初的观点(1958)，认为 TD 是在氧淀积阶段早期的少量的氧的集聚。现在认为 TD 可能包含含氧的原子实，其周围是 Si 自填隙附聚。在 Czochralski 生长 Si 晶体(CZ)中，弄清每个氧侧小面有很重要的工艺意义，因为它在 Si 器件工艺中可能起重要的作用(Patel，1977)。

热施主一直是通过电学测量，例如电阻率、Hall 效应，DLTS，光吸收，EPR 和 ENDOR 等方法来加以研究，但是把大量详细的情况综合成一个统一的整体至今还没有完成。一个成功的模型需要包括在热处理中不停地变化的微观结构的动力学的和电学的性质。

电学测量(霍尔效应,电阻率),显示了 TD 的双施主特征。其能级位置在约 450℃时延长的退火中明显移向导带(Kaiser 等,1958;Gaworzewski 等,1979)。施主形成的最初速率与最初氧浓度的四次方成正比(Kaiser,1957),而在 450℃时能达到的最大施主浓度和最初的氧浓度的立方成正比。TD 的施主活动性被高于 500℃的退火所破坏。电子显微镜发现,TD 形成时的棒状聚集生长。它们分布在(110)方向,由六边形共价 Si 组成(Bourret,1987),与这些聚集如 coesite(高压下的 SiO_2 的形式)的带状的早期解释相反(Bourret,1984)。

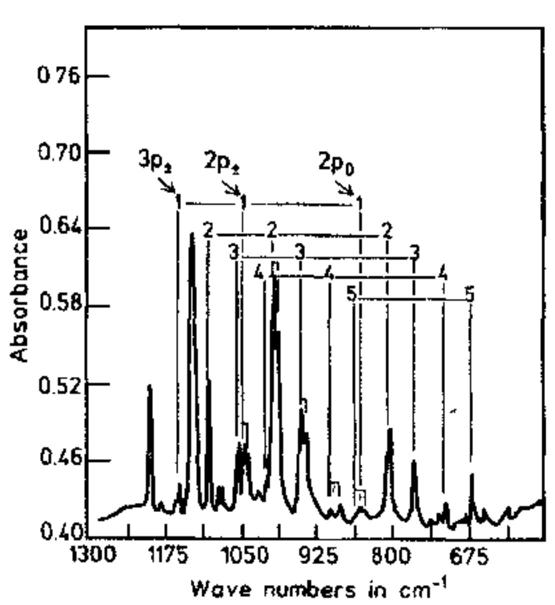


图 4-35 硅中五个不同 TD^+ 类的吸收谱。在 770℃预退火时每 10 分钟观察一次,到 450℃时每两小时观察一次(引自 Oeder 和 Wagner,1983)

由电学活动决定的 TD 的运动学,同红外(IR)吸收的研究紧密相关(Oeder 和 Wagner,1983;Pajot 等,1983)。IR 吸收光谱清楚地显示了至少有 9 个分离的双施主的分辨得很清楚的类 Rydberg 态(4.3.5.2 节)(图 4-35)。热处理时,施主系列中的最大强度逐渐移到较浅的类。这可以很好地反映杂质(例如氧)的淀积相继地发生在缺陷核心上,因此导致了排斥微扰的增大。图 4-35 显示五个不同的 TD 类的强度分布(相对于浓度);表 4-3 列出了所有九个施主与电离能有关的基态(A_1)。DLTS 谱和 IR 谱之间的相关研究又将 TD 的光学性质和电学性质联系起来,表明两者都由同样的缺陷引起(Benton 等,1985)。

• p. 188 •

表 4-3 硅中热施主类的第一,第二电离能($TD^{0/+}$ 和 $TD^{+/++}$)(引自 Pajot 等,1983)

Species	A	B	C	D	E	F	G	H	I
$TD^0 \to TD^+$	69.1	66.7	64.4	62.1	60.1	58.0	56.2	54.3	52.9
$TD^+ \to TD^{2+}$	156.3	150.0	144.2	138.5	133.1	128.5	124	121	118

EPR 似乎是弄清楚 TD 最初核心结构的最好的工具,和 TD 形成相关的两个主要的 EPR 谱被公布了,标号为 NL8 和 NL10(Muller 等,1978)。正如对浅中心预测的那样,这个谱在 g 值(斜方晶系)对称只显示很小的各向异性,它与在导带电子中发现的非常接近。遗憾的是,无法分辨和氧的超精细相互作用,因为 EPR 的线宽明显地掩盖了超精细结构(用核自旋 $I=5/2$ 的 ^{17}O 来浓缩样品)。

因此在没有关于 TD 核的微观性质的详细认识的前提下,提出了一些模型,它们与中心的动力学和斜方对称性相容。第一组模型基于氧原子附聚,或是氧分子组成 O_4 络合物(Gosele 和 Tan,1982),或是在空穴扩散时替代氧(Keller,1984)。第二组包括填隙氧(例如,YLID 结构,Stavolo 和 Snyder,1983)作为填隙扩散的鞍点结构(图 4-36a)。Ourmazd-Schroter-Bourret(OSB)推出了一个由五个氧原子和在其中心的一个 Si 原子组成的氧团模型,在这个模型中,Si 原子被挤到(001)方向上一个接近填隙的位置上。根据这个模型,

团随填隙氧逐步增加而生长。在这个模型中，电活动来自中心硅的断键，通过原子发射而消失，也就是说，通过发射一个自填隙原子来达到释放应力的弛豫（图 4-36b）。Borenstern 等提出了一个类似的模型（1986）。

• p.189 •

第三组模型基于 Si 自填隙的附聚作用（Newman，1985；Mathiot，1987），因此 TD 核心由在 O_3 络合物键中心位置上的两个自填隙原子形成，并且可以通过在〈110〉方向上进一步添加自填隙原子而生长（图 4-36c）。这个自填隙模型的优点是它能解释淀积物质的高移动性。

通过最近的 ENDOR 研究（图 4-8），在 TD 的微观识别方面有一个突破。虽然由此也产生了很多问题。这个方法通常可以将灵敏度提高三个数量级。通过它们在 NL8 的 ^{17}O ENDOR，Michel 等（1988）证实了 TD 中心结构中确有氧，并提出了一个模型，它由在空位上的四个氧原子组成，定向于核的中心处的〈111〉方向。用微扰谱（在同轴应力下的红外吸收谱，Lee 等，1985）直接识别了 NL8 谱是单电离 TD^+ 态。NL10 谱的结构也通过 ENDOR 成功地得到了解决。所提出的微观模型包括两个氧原子，（它们占据了（100）晶面上的通常是折叠的键中心的填隙位置）和一个掺杂剂 Al 原子。在缺陷中心产生了一个空位，以解释氧附聚作用中的应力弛豫（Gregorkiewicz 等，1988）。NL10 中心被认为代表热施主的 TD^- 态（Gregorkiewicz 等，1989）。然而，将掺有 B 和 Al 的 Si 的 NL8 中心的 ENDOR 谱进行比较，已经发现 TD^+ 结构中没有掺杂的杂质，而 Al 包含在 NL10 的中心。同样，没有发现掺硼 Si 的 NL10 中有 ^{10}B 或 ^{11}B ENDOR（Michel 等，1989）。因此，由图4-35部分看出，上述给出的 NL8 的微观核心结构似乎会包括所有 9 个各自的施主类，但如果这是真的，前面讨论的动力学模型就不可能完全正确。因此，关于 TD 的"真实模型"的讨论将会继续下去。

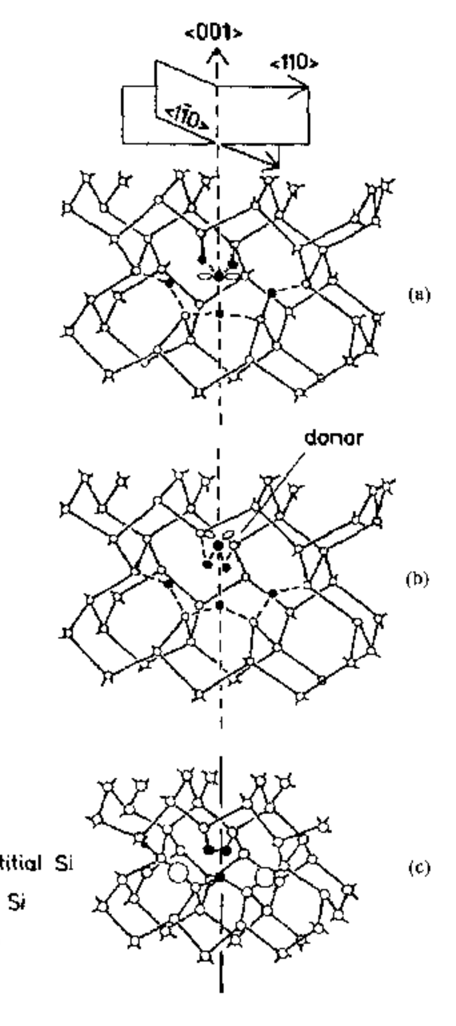


图 4-36 热施主核的模型 YLID(a)和 OSB(b)，以及填隙(Mathiot)模型(c)。见文中解释(引自 Claeys 和 Vanhellemont，1989)

4.4.5 氢钝化

• p.190 •

对半导体中氢杂质（对于 a-Si 中的氢，见本卷第 10 章）的研究兴趣大部分来自氢对电活性的缺陷的钝化有很大作用（Sah 等，1983；Pankove 等，1983）。氢与很多种器件的工

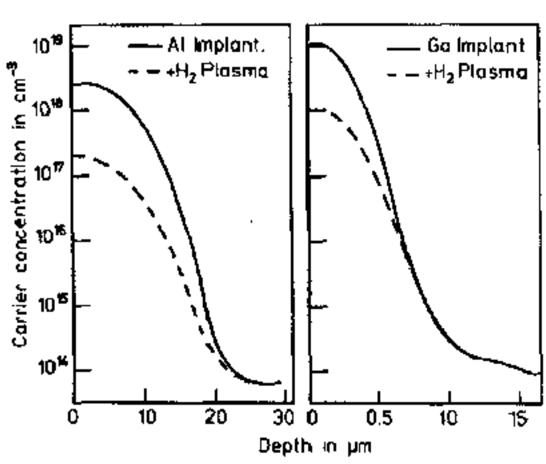


图 4-37　硅中受主氢钝化之前(实线)和之后(虚线)(扩展电阻剖面图)(引自 Stavola 等,1987)

艺和制作过程有关,其中包括硅片在碱性化学机械溶液中的抛光,水浴,离子刻蚀和湿法腐蚀,金属溅射沉积等(Pearton 等,1987)。钝化发生在 Si,GaAs,AlGaAs 的浅受主和施主,以及 Ge,InP,CdTe 和 ZnTe 的受主(Pearton 等,1989;Chevallier 和 Aucouturier,1988)。即使是在类生长 GaAs(Shinar 等,1986)中或在 InP 和 GaP(Clerjaud 等,1987)中,也检测到氢的这些效应。在图 4-37 中,给出了一个硅中受主和施主钝化的例子。在 180℃时把硅片两面暴露在氢等离子体中约 3 个小时左右就发生氢化。钝化效应表明,对于不同的半导体和钝化类型其亚稳定性有所不同。对硅中的 H-B 来说,在 150℃左右可以恢复其原来的电阻。对 GaAs 中的施主来说,恢复发生在 400℃退火之后,这表明可能形成了氢-施主键。

因此,对于获得孤立氢最初电荷态和优先晶格位置的信息引起了人们的很大的兴趣。

Van de Walle 等从他们的计算中推出,H^+ 和 H^0,在硅晶格中〈111〉方向的键中心(BC)位置时能量最低,但对于 H^-,四面体填隙位置(T)是最稳定的。所以,至少在理论上,硅中的氢可能是表现出依赖电荷态的亚稳定性的另一类系统(Watkins,1989)。这些计算的结果,与过去在其它半导体的类似的计算一样(Pearton 作了回顾),只能和 μ 介子,氢的攜同位素(119 质子质量,22MS 寿命)的共振实验相比较,这些实验表明,μ 介子可以以前面所提到的两个稳定结构的形式存在于半导体中(Kiefl 等,1988),直接的对键中心氢的 EPR 观察只是最近才有报道(Gordeev 等,1987;Gorelkinskii 等,1990)。

钝化模型也集中在这些晶格位置,但是机制上有区别,Pankove 等(1983),Deleo 和 Fowler 等(1985),Deleo 等(1988)提出,氢位于受主-硅键的 BC 位置上,并和相邻的硅原子形成共价键。Assali 和 Leite(1986)把氢原子放在填隙反键位置上(AB)(以前也用 T 表示)。总能量计算,其中包括利用超单元方法计算出的晶格弛豫,表明 BC 位置模型更好一点(Sasaki 和 Katayama-Yoshida,1989)。

• p. 191 •

通过紧束缚计算,提出一个模型可以解释硅中施主钝化(Johnson 等,1986)。根据这个模型,氢原子同占〈111〉轴方向的 AB 位置上的施主最近邻中的一个相联接。

图 4-38 给出氢-受主络合物和氢-施主络合物的图模型。两个中心都用单轴应力下的振动吸收来研究(Bergman 等,1988),发现

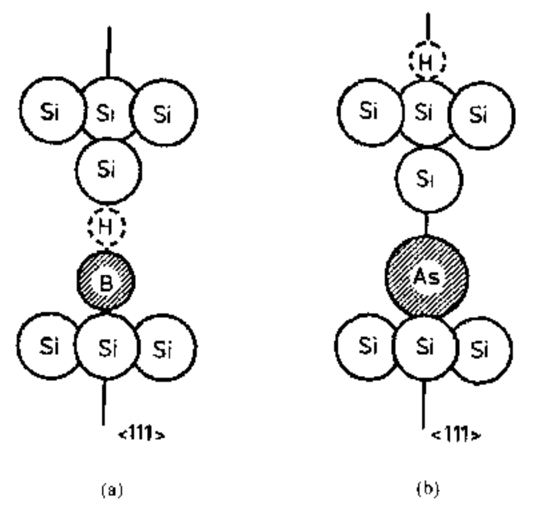


图 4-38　氢受主络合物(a)和氢施主络合物(b)的结构模型图(引自 Bergman 等,1988)

它们具有三角对称性。B-H 中心显示了在压力下离开〈111〉轴的趋势。

在$(H^+A^-)^0$和$(H^-D^+)^0$的简单离子图片中不应该看到钝化，因为共价在氢-受主和氢-施主络合物中可以起很大作用。然而孤立氢原子的稳定结构和相应电荷态，表明图4-38所示的模型可能更接近于现实。

4.5 参考文献

Abragam, A., Bleaney, B. (1970), *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metals. The International Series of Monographs on Physics:* Marshall, W., Wilkinson, D. H. (Eds.). Oxford: Clarendon Press.

Adler, D. (1982), in: *Handbook on Semiconductors, Vol. 1:* Paul, W. (Ed.). Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland.

Aggarwal, R. L., Ramdas, A. K. (1965), *Phys. Rev. 140,* A1246.

Allen, J. W. (1986), in: *Deep Centers in Semiconductors:* Pantelides, S. T. (Ed.). New York: Gordon and Breach, pp. 627–690.

Ammerlaan, C. A. J. (1989), *Solid State Phenomena Vols.* 6 and 7, pp. 591–602.

Anderson, P. W. (1975), *Phys. Rev. Lett. 37,* 953.

Armelles, G., Barrau, J., Brousseau, M., Pajot, B., Naud, C. (1985), *Solid State Commun. 56,* 303.

Assali, L. V. C., Leite, J. R., Fazzio, A. (1985) *Phys. Rev. B 32,* 8085.

Assali, L. V. C., Leite, J. R. (1986) *Phys. Rev. Lett. 55,* 980.

Baber, N., Grimmeiss, H. G., Kleverman, M., Omling, P. (1987), *J. Appl. Phys. 62,* 2853.

Ballhausen, C. J. (1962), *Ligand Field Theory,* New York: Mc Graw-Hill.

Baraff, G. A., Kane, O. E., Schlüter, M. (1979), *Phys. Rev. Lett. 43,* 956.

Baraff, G. A., Kane, O. E., Schlüter, M. (1980), *Phys. Rev. Lett. 21,* 5662.

Baranowski, J. M., Allen, S. W., Pearson, L. (1967), *Phys. Rev. 160,* 627.

Beeler, F., Scheffler, M. (1989), in: *Proceedings of the 15ᵗ International Conference on Defect in Semiconductors, Budapest; Material Science Forum, Vols. 38–41:* Ferenczi, G. (Ed.). Switzerland: Trans Tech Publications, p. 257.

Beeler, F., Andersen, O. K., Scheffler, M. (1985a), *Phys. Rev. Lett. 55,* 1498.

Beeler, F., Scheffler, M., Jepsen, O., Gunnarson, O. (1985b), *Phys. Rev. Lett. 54,* 2525.

Beeler, F., Andersen, O. K., Scheffler, M. (1990), *Phys. Rev. B 41,* 1603.

Benton, J. L., Lee, K. M., Freeland, P. E., Kimerling, L. C. (1985) in: *Proceedings of the 13th International Conference on Defects in Semiconductors:* Kimerling, L. C., Parsey, J. M., Jr. (Eds.). N. Y.: The Metallurgical Society of AIME, p. 647.

Bergh, A. A., Dean, P. J. (1976), *Light-Emitting Diodes,* London, New York: Clarendon.

Bergholz, W. (1982), *Physika 116 B,* 195.

Bergholz, W., Mohr, W., Wendt, H., Dreves, W. (1989), *Materials Science and Engineering,* B 4.

Bergman, K., Stavola, M., Pearton, S. J., Hayes, T. (1988), *Phys. Rev. B38,* 9643.

Bernholc, J., Lipari, N. O., Pantelides, S. T. (1978), *Phys. Rev. Lett. 41,* 895.

Bernholc, J., Lipari, N. O., Pantelides, S. T., Scheffler, M. (1982), *Phys. Rev. B 26,* 5706.

Bishop, S. G. (1986), in: *Deep Centers in Semiconductors:* Pantelides, S. T. (Ed.): New York: Gordon and Breach, pp. 541–626.

Blakemore, L. S. (1962), *Semiconductor Statistics,* Oxford: Pergamon.

Borenstein, J. T., Peak, D., Corbett, J. W. (1986), *J. Mat. Res. 1,* 527.

Born, M., Oppenheimer, J. R. (1927), *Ann. Phys. 84,* 457.

Bourgoin J., Lannoo, M. (1983), *Point Defects in Semiconductors II,* Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag; p. 109.

Bourret, A. (1987), *Inst. Phys. Conf. Ser. 87,* 39.

Bourret, A., Thibault-Desseaux, S., Seidman, D. N. (1984), *J. Appl. Phys. 55,* 825.

Brotherton, S. D., Parker, G. J., Gill., A. (1983), *J. Appl. Phys. 54,* 5112.

Brower, K. L. (1980), *Phys. Rev. Lett. 44,* 1627.

Brower, K. L. (1982), *Phys. Rev. B 26,* 6040.

Caldas, M. J., Fazzio, A., Zunger, A. (1984), *Appl. Phys. Lett. 45,* 671.

Cartling, B. G. (1975), *J. Phys. C 8,* 3171, 3183.

Cavenett, B. C. (1981), *Adv. in Phys. 30,* 475.

Chadi, D., Chang, K. J. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61,* 873.

Chantre, A., Bois, D. (1985), *Phys. Rev. B31,* 7979.

Chen, M. C., Lang, D. V. (1983), *Phys. Rev. Lett. 51,* 427.

Chevallier, J., Aucouturier, M. (1988), *Am. Rev. Mater. Sci. 18,* 265.

Claeys, C., Vanhellemont, J. (1989), *Solid State Phenomena Vols* 6 and 7, pp. 21–32.

Clementi, E., Roetti, C. (1974), *At. Data Nucl. Data Tables 14,* 177.

Clerjaud, B. (1985), *J. Phys. C 18,* 3615.

Clerjaud, B., Cote, D., Nand, C. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58,* 1755.

Corbett, J. W., Watkins, G. D., Chrenko, R. M., McDonald, R. S. (1961), *Phys. Rev. 121,* 1015.

Corbett, J. W., McDonald, R. S., Watkins, G. D. (1964), *J. Phys. Chem. Solids 25,* 873.

Corliss, C., Sugar, J. (1977), *J. Phys. Chem. Ref. Data 6,* 1253.

Czaputa, R. (1989), *Appl. Phys. A 49,* 431.

Czaputa, R., Feichtinger, H., Oswald, J. (1983), *Solid State Commun. 47,* 223.

Czaputa, R., Feichtinger, H., Oswald, J., Sitter, H., Haider, M. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55,* 758.

Dabrowski, J., Scheffler, M. (1989), *Phys. Rev. B 40,* 391.

Dean, P. J. (1977), in: *Topics in Applied Physics, Vol. 17, Electroluminescence,* Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, p. 63.

Dean, P. J. (1986), in: *Deep Centers in Semiconductors:* Pantelides, S. T. (Ed.); New York: Gordon and Breach, pp. 185–348.

De Leo, G. G., Fowler, W. B. (1985), *Phys. Rev. B31,*

6861.
De Leo, G. G., Watkins, G. D., Fowler, W. B. (1981), *Phys. Rev. 23,* 1851.
De Leo, G. G., Watkins, G. D., Fowler, W. B. (1982), *Phys. Rev. B 24,* 4962.
De Leo, G. G., Dorogi, M. S., Fowler, W. B. (1988), *Phys. Rev. B 38,* 7520.
Delerue, C., Lannoo, M., Langer, J. M. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61,* 199.
Dmochowski, E., Langer, J., Raczynska J., Jantsch, W. (1988), *Phys. Rev. B 38,* 3276.
Faulkner, R. A. (1969), *Phys. Rev. 184,* 713.
Fazzio, A., Leite, J. R. (1980), *Phys. Rev. B 21,* 4710.
Fazzio, A., Caldas, M. J., Zunger, A. (1984), *Phys. Rev. B 30,* 3430.
Fazzio, A., Caldas, M. J., Zunger, A. (1985), *Phys. Rev. B 32,* 934.
Feenstra, R. M., Pantelides, S. T. (1985), *Phys. Rev. B 31,* 4083.
Feichtinger, H., Czaputa, R. (1981), *Appl. Phys. Lett. 39,* 706.
Feichtinger, H., Prescha, T. (1989), in: *Proceedings of the 15th International Conference on Defect in Semiconductors, Budapest; Material Science Forum,* Vols. 38–41: Ferenczi, G. (Ed.). Switzerland: Trans Tech Publications, pp. 427–432.
Feichtinger, H., Waltl, J., Geschwandtner, A. (1978), *Solid State Commun. 27,* 867.
Feichtinger, H., Oswald, J., Czaputa, R., Vogl, P. and Wünstel, K. (1984), *Proceedings of the 13th International Conference on Defects in Semiconductors:* Kimerling, L. C. and Parsey, J. M. (Eds.). The Metallurgical Society of AIME, p. 855.
Figgis, B. N. (1967), *Introduction to Ligand Fields,* New York: Jan Wiley.
Fischer, C. E. (1972), *At. Data 4,* 301.
Gawòrzewski, P., Schmalz, K. (1979), *Phys. Stat. Sol. (a) 55,* 699.
Gehlhoff, W., Irmscher, K., Kreissl, J. (1988), in: *New Developments in Semiconductor Physics;* Berlin: Springer Verlag, p. 262.
Gilles, D., Schröter, W., Bergholz, W. (1990), *Phys. Rev. B 41,* 5770.
Godlewski, M. (1985), *Phys. States Solidi 90a,* 11.
Gösele, U., Tan, T. Y. (1982), *Appl. Phys. A, 18,* 79.
Gordeev, V. A., Gorelkinskii, Y. V., Konopleva, R. F. Nevinnyi, N. M. N., Obukhov Y. V., Firsov, V. G. (1987), *"Anomalous States of Muonium and Implanted Hydrogen in Silicon",* Leningrad: Academy of Sciences of the USSR. preprint 1340.
Gorelkinskii, Yu. V., Nevinnyi, N. N. (1990), in: *Proceedings of the 6th Trieste Semiconductor Symposium on: Hydrogen in Semiconductors: Bulk and Surface Properties* (to be published).
Graff, K., Pieper, H. (1981 a) in: *Semiconductor Silicon:* Huff, H. R., Krieger, R. J., Takeishi, Y. (Eds.). New Jersey: The Electrochemical Society, p. 331.
Graff, K., Pieper, H. (1981 b), *J. Electrochem. Soc. 128,* 669.
Gregorkiewicz, T., van Wezep, D. A., Bekman, H. H. P. Th., Ammerlaan, C. A. S. (1988), *Phys. Ref. B 38.*
Gregorkiewicz, T., Bekman, H. H. P. Th., Ammerlaan, C. A. J. (1989), in: *Defects in Semiconductors 15, Budapest; Materials Science Forum, Vols. 38–41:* Ferenczi, G. (Ed.). Switzerland: Trans Tech Publications.
Greulich-Weber, S., Niklas, J. R., Spaeth, J. M. (1984), *J. Phys. C 17,* L 911.
Grimmeiss H. G., Kleverman, M. (1989), *Solid State Phenomena, Vols. 6 and 7,* 277–288.
Grimmeiss, H. G., Janzén, E., Skarstam, B. (1980 a), *J. Appl. Phys. 51,* 3740.
Grimmeiss, H. G., Janzén, E., Skarstam, B. (1980 b), *J. Appl. Phys. 51,* 4212.
Grimmeiss, H. G., Janzén, E., Ennen, H., Schirmer, O., Schneider, Wörner, R., Holm, C., Sirtl, E., Wagner, P. (1981), *Phys. Rev. B24,* 4571.
Grimmeis, H. G., Janzén, E., Pantelides, S. T. (1986), in: *Deep Centers in Semiconductors:* Pantelides, S. T. (Ed.). New York: Gordon and Breach, pp. 1–86.
Haldane, F. D. M., Anderson, P. W. (1976), *Phys. Rev. B 13,* 2553.
Harris, R. D., Newton, J. L., Watkins, G. D. (1982), *Phys. Rev. Lett. 48,* 1271.
Harrison, W. (1956), *Phys. Rev. 104,* 1281.
Harrison, W. A. (1980), *Electronic Structure and the Properties of Solids,* San Francisco: Freeman.
Hemstreet, L. A. (1977), *Phys. Rev. B 15,* 834.
Hemstreet, L. A. (1980), *Phys. Rev. B 22,* 4590.
Hemstreet, L. A., Dimmock, J. P. (1979), *Phys. Rev. B 20,* 1527.
Hennel, A. M., Uba, S. M. (1978), *J. Phys. C 11,* 4565.
Hjalmarson, H. P., Vogl, P., Wolford, D. J., Dow. J. D. (1980), *Phys. Rev. Lett. 44,* 810.
Hohenberg, P., Kohn, W. (1964), *Phys. Rev. 136,* 864.
Housely, R. M., Hess, F. (1966), *Phys. Rev. 146,* 517.
Hrostowski, H. S., Adler, B. J. (1960), *J. Chem. Phys. 33,* 980.
Hsu, W. Y., Dow, J. D., Wolford, J. D., Streetman, B. G. (1977), *Phys. Rev. B 16,* 1597.
Huang, K., Rhys, A. (1950), *Proc. R. S. 204,* 406.
Jantsch, W., Wünstel, K., Kumagai, O., Vogl, P. (1983), *Physica 117 and 118 B,* 188.
Janzén, E., Stedman, R., Grossman G., Grimmeiss, H. G. (1984) *Phys. Rev. B 29,* 1907.
Janzén E., Grossman, G., Stedman, R., Grimmeiss, H. G. (1985), *Phys. Rev. 31,* 8000.
Johnson, D. P., Kassman, A. J. (1969), *Phys. Rev. 188,* 1385.
Johnson, N. M., Herring C., Chadi, D. J. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56,* 769.
Kaiser, W. (1957), *Phys. Rev. 105,* 1751.
Kaiser, W., Frisch, H. L., Reiss, H. (1958), *Phys. Rev. 112,* 1546.
Katayama-Yoshida, H., Zunger, A. (1985), *Phys. Rev. B 31,* 8317.
Katsumoto, S., Komori, S., Kobayashi S. (1987), *J. Phys. Soc. Japan 56,* 2259.
Kaufmann, U., Schneider, J. (1983), *Adv. Electron. Phys. 58,* 81.
Keenan, J. A., Larrabee, G. B. (1983), in: *VLSI Electronics, Microstructure Science:* Einspruch, N. G., Larrabee, G. B. (Eds.). New York: Academic Press, Inc.

Keller, W. W. (1984), *J. Appl. Phys. 55*, 3471.
Khachaturyan, K., Weber, E. R., Kaminska, M. (1989), *Materials Science Forum, Vols. 38–41:* Ferenczi, G. (Ed.). Switzerland: Trans Tech Publications, pp. 1067.
Kiefl, R. R., Celio, M., Estle, T. L., Kreitzman, S. R., Luke, G. M., Riseman, T. M., Ansaldo, E. J. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 224.
Kimerling, L. C., Benton, J. L., Rubin, J. S. (1981), *Inst. Phys. Conf. Ser. 59*, 217.
Kleverman, M., Omling, P., Lebedo, L. A., Grimmeiss, H. G. (1983), *J. Appl. Phys. 54*, 814.
Kleverman, M., Olajos, J., Grimmeiss, H. G. (1987), *Phys. Rev. B 35*, 4093.
Kleverman, M., Olajos, J., Grimmeiss, H. G. (1988), *Phys. Rev. B 37*, 2613.
Kogan, M., Lifshits, T. M. (1977), *Phys. Stat. Sol. (a) 39*, 11.
Kohn, W. (1957), *Solid State Physics 5*, 257.
Kohn, W., Sham, J. L. (1965), *Phys. Rev. 140*, A 1133.
Koidl, P., Schirmer, O. F., Kaufmann, U. (1973), *Phys. Rev. B 8*, 4926.
Krag, W. E., Zeiger, H. S. (1962), *Phys. Rev. Lett. 8*, 485.
Krag, W. E., Kleiner, W. H., Zeiger, H. J. (1986), *Phys. Rev. B 33*, 8304.
Landolt-Börnstein (1989), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol. III/22 b:* Madelung, O., Schulz, M. (Eds.). Berlin: Springer-Verlag.
Landolt-Börnstein (1982), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol. 17a, 17b.* Madelung, O. (Ed.). Berlin: Springer-Verlag.
Landsberg, P. T. (1982), in: *Handbook on Semiconductors Vol. 1:* Paul, W. (ed.). Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland.
Lang, D. V., Grimmeiss, H. G., Mejer, E., Jaros, M. (1980), *Phys. Rev. B 22*, 3917.
Lang, D. V. (1986), in: *Deep Centers in Semiconductors:* Pantelides, S. T. (Ed.). New York: Gordon and Breach, p. 489.
Lang, D. V., Logan, R. A. (1977), *Phys. Rev. Lett 39*, 635.
Lang, D. V., Logan, R. A., Jaros, M. (1979), *Phys. Rev. B 19*, 1015.
Langer, J. M., Heinrich, H. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55*, 1414.
Langer, J. M., Delerue, C., Lannoo, M. (1989), in: *Proceedings of the 15th International Conference on Defects in Semiconductors, Budapest; Materials Science Forum, Vols. 38–41:* Ferenczi, G. (Ed.), Switzerland: Trans Tech Publications, pp. 275–280.
Lannoo, M., Bourgoin, J. (1981), *Point Defects in Semiconductors I.*, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, p. 87.
Lax, M. (1960), *Phys. Rev. 119*, 1502.
Lee, K. M., Trombetta, J. M., Watkins, G. D. (1985), in: *Microscopic Identification of Electronic Defects in Semiconductors:* Johnson, N. M., Bishop, S. G., Watkins, G. D. (Eds.). Pittsburgh, Penn: Materials Research Society, p. 263.
Ledebo, L. A., Wang, Z.-G. (1983), *Appl. Phys. Lett. 42*, 680.
Lefebvre, I., Lannoo, M., Priester, C., Allau, G., Delerue, C. (1987), *Phys. Rev. B 33*, 1336.
Legros, R., Mooney, P. M., Wright, S. L. (1987), *Phys. Rev. B 35*, 7505.
Lindefelt, U., Zunger, A. (1981), *Phys. Rev. B 24*, 5913.
Lindefeldt, U., Zunger, A. (1982), *Phys. Rev. B 26*, 5989.
Lisiak, K. P., Milnes, A. G. (1975), *J. App. Phys. 46*, 5229.
Low, W. (1961), *Paramagnetic Resonance in Solids.* New York, London: Academic Press.
Lucovsky, G. (1965), *Solid State Commun. 3*, 299.
Ludwig, G. W., Woodbury, H. H. (1962), in: *Solid State Physics, Vol. 13:* Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 223.
Maguire, J., Murray, R., Newman, R. C. (1987), *Appl. Phys. Lett. 52*, 126.
Mathiot, D. (1987), *Appl. Phys. Lett. 51*, 904.
Maude, D. K., Postal, S. C., Dmowski, L., Foster, T., Eaves, L., Nathan, M., Heilblum, M., Harris, J. J., Beall, R. B. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 815.
Michel, S., Niklas, S. R., Spaeth J.-M. (1988), in: *Defects in Electronic Materials:* Stavola, M., Pearton, S. J., Davics, G. (Eds). Pittsburgh: Mater. Res. Soc., p. 185.
Michel, J., Meilwes, N., Spaeth, J.-M. (1989), in: *Proceedings of the 15th International Conference on Defects in Semiconductors, Budapest;* Material Science Forum, Vols. 38–41: G. Ferenczi (Ed); Switzerland: Trans Tech Publications.
Milnes, A. G. (1973), *Deep impurities in Semiconductors*, New York, London: John Wiley and Sons.
Migliorato, P., Elliott, C. T. (1978), *Solid State Electronics 21*, 443.
Mizuta, M., Tachikawa, M., Kukimoto, H., Minomura, S. (1985), *Jpn. J. Appl. Phys. 24*, L 143.
Mooney, P. M., Calleja, E., Wright, S. L., Heilblum, M. (1986), in: *Defects in Semiconductors:* Bardeleben, H. J. (Ed.) Materials Science Forum Vols. 10–12. Switzerland: Trans Tech Publications, pp. 417–422.
Mooney, P. M., Northrup, G. A., Morgan, T. N., Grimmeiss, H. G. (1988a), *Phys. Rev. B 37*, 8298.
Mooney, P. M., Theis, T. N., Wright, S. L. (1988b), *Inst. Phys. Conf. Ser. 91*, 359.
Moore, C. E. (1959), Atomic Energy Levels, *Nat. Bur. Standards Cir. 467*, Vol. 3.
Morgan, T. N. (1986), *Phys. Rev. B 34*, 2664.
Muller, S. H., Tuynman, G. M., Sieverts, E. G., Ammerlaan, C. A. J. (1982), *Phys. Rev. B 25*, 25.
Muller, S. H., Sprenger, M., Sieverts, E. G., Ammerlaan, C. A. J. (1978), *Solid State Commun 25*, 987.
Newman, R. C. (1985), *J. Phys. C. 18*, L967.
Niklas, J. R., Spaeth, J. M. (1983), *Solid State Commun. 46*, 121.
Nolte, D. D., Walukiewicz, W., Haller, E. E. (1987), *Phys. Rev. B 36*, 9374.
Oeder, R., Wagner, P. (1983), in: *Defects in Semiconductors II:* Mahajan, S., Corbett, J. W. (Eds.). New

York: North Holland, p. 171.
Olajos, J., Bech-Nielsen, M., Kleverman, M., Omling, P., Emmannuelson P., Grimmeiss, H. G. (1988), *Appl. Phys. Lett. 53,* 2507.
Ourmazd, A., Schröter, W., Bourret, A. (1984), *J. Appl. Phys. 56,* 1670.
Pajot, B., Compain, H., Lerouelle, J., Clerjaud, B. (1983), *Physica 117B and 118B,* 110.
Pankove, J. I., Carlson, D. E., Berkeyheiser, J. E., Wance, R. O. (1983), *Phys. Rev. Lett. 51,* 2224.
Pantelides, S. T. (1978), *Rev. Mod. Phys. 50,* 797.
Pantelides, S. T. (1986), in: *Deep Centers in Semiconductors:* Pantelides, S. T. (Ed.). New York: Gordon and Breach, pp. 1–86.
Patel, J. R. (1977), in: *Semiconductor Silicon:* Huff, H. R., Sirtl, E. (Eds.). Pennington, N. J.: The Electrochemical Society.
Peaker, A. R., Hamilton, B. (1986) in: *Deep Centers in Semiconductors:* Pantelides, S. T. (Ed.), New York: Gordon and Breach.
Pearton, S. J., Corbett, J. W., Shi, T. S. (1987), *Appl. Phys. A43,* 153.
Pearton, S. J., Stavola, M., Corbett, S. W. (1989), in: *Defects in Semiconductors 15, Budapest; Materials Science Forum, Vols. 38–41:* G. Ferenczi (Ed). Switzerland: Trans Tech Publications.
Pecheur, P., Toussaint, G. (1983), *Physica 116 B,* 112.
Sah, C. T., Sun, S. Y.-C., Tzou J. J.-T. (1983), *Appl. Phys. Lett. 43,* 204.
Sasaki, T., Katayama-Yoshida, H. (1989), in: *Defects in Semiconductors 15, Materials Science Forum, Vols. 38–41:* Ferenczi, G. (Ed). Switzerland: Trans Tech Publications.
Scheffler, M. (1982), in: *Festkörperprobleme XXII;* P. Grosse (Ed). Braunschweig: Vieweg, p. 115.
Scheffler, M. (1989), in: *Festkörperprobleme XXII;* U. Rössler (Ed). Braunschweig: Vieweg, pp. 1–20.
Scheffler, M., Beeler, F., Jepsen, O., Gunnarsson, O., Andersen, O. K., Bachelet, G. B. (1985), *J. Electron. Mater. 14,* 45.
Sclar, N. (1981), *J. Appl. Phys. 52,* 5207.
Seibt, M. (1990), in: *Semiconductors Silicon,* Huff, H. R., Barraclough, K. G., Chikawa, J. I. (Eds.). Pennington N. J. L., The Electrochemical Society, p. 663–674.
Shinar, J., Kuna-ah, A., Cavenett, B. C., Kennedy, T. A., Wilsey, N. (1986), *Solid State Commun. 59,* 653.
Shockley, W., Last, J. T. (1957), *Phys. Rev. 107,* 392.
Singh, V., Zunger, A. (1985), *Phys. Rev. B 31,* 3729.
Slichter, C. P. (1980), *Principles of Magnetic Resonance, Springer Series in Solid State Sciences:* Cardona, M., Fulde, P., Queisser, H. S. (Eds.), Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.
Stavola, M., Snyder, L. C. (1983), in: *Defects in Silicon:* Bullis, W. M., Kimerling, L. C. (Eds.), Pennington, N. J., The Electrochem. Soc. Softbound Ser., p. 6.
Stavola, M. Pearton, S. J., Lopata, S., Dautremont-Smith, W. C. (1987), *Appl. Phys. Lett. 50,* 1086.
Stoneham, A. M. (1975), *Theory of Defects in Solids,* Chapter 10, Oxford: Clarendon Press.
Sturge, M. D. (1967), Solid State Physics 20, 91.
Sugano, S., Tanabe, Y., Kamimura, H. (1970), *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals,* New York: Academic Press.
Sze, S. M. (1981), *Physics of Semiconductor Devices.* New York: John Wiley and Sons.
Tersoff, J., Harrison, W. A. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58,* 2367.
Theis, T. N. (1991), *Inst. Phys. Conf. Ser. 95,* in press.
Theis, T. N., Parker, B. D. (1987), *Applied Surface Science 30,* 52.
Theis, T. N., Kuech, T. F., Palmateer, L. F., Mooney, P. M. (1985), *Inst. Phys. Conf. Ser. 74,* 241.
Theis, T. N., Mooney, P. M., Wright, S. L. (1988), *Phys. Rev. Lett 60,* 361.
Toyozawa, Y. (1980), in: *Relaxation of Elementary Excitations:* R. Kubo (Ed.). Berlin: Springer-Verlag, p. 3.
Toyozawa, Y. (1983), *Physica 116 B,* 7.
Utzig, J. (1989), *Appl. Phys. 65,* 3868
Utzig, J., Schröter, W. (1984), *Appl. Phys. Lett. 45,* 761.
Van de Walle, C. G., Bar-Yam Y., Pantelides, S. T. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60,* 2761.
Van Kooten, J. J., Weller, A. G., Ammerlaan, C. A. J. (1984), *Phys. Rev. B 30,* 4564.
Van Oosten, A. B., Son, N. T., Vlasenko, L. S., Ammerlaan, C. A. J. (1989), in: *Proceedings of the 15th Conference on Defect in Semiconductors, Budapest;* Materials Science Forum, Vols. 38–41: Ferenczi, G. (Ed.). Switzerland: Trans Tech Publications, p. 355
Van Vechten, J. A. (1982), in: *Handbook on Semiconductors 3:* Keller, S. P. (Ed.). Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland Publishing Company.
Van Wezep, D. A., Ammerlaan, C. A. J. (1985), *J. Electron. Mater. 14a,* 863.
Van Wezep, D. A., Van Kemp, R., Sievers, E. G., Ammerlaan, C. A. J. (1985), *Phys. Rev. B 32,* 7129.
Vlasenko, L. S., Lebedev, A. A., Taptygov, E. S., Khramtsov, V. A. (1987), *Soviet Technical Physics Letters 13,* 1322.
Vogl, P. (1981), in: *Adv. in Solid State Physics XXI:* Treusch, J. (Ed.). Braunschweig: Vieweg, p. 191.
Vogl, P. (1984), in: *Advances in Electronics and Electron Physics 62,* New York: Academic Press, Inc., p. 101.
Vogl, P., Baranowski, J. M. (1985), *Acta Physica Polonica A 67,* 133.
Vogl, P., Hjalmarson, H. P., Dow, J. D. (1983), J. Phys. Chem. Solids 44, 365.
Watanabe, S., Kamimura, H. (1989), *Mat. Sci. Eng. B 3,* 313.
Watkins, G. D. (1975), in: *Point Defects in Solids,* Vol. 2: Crawford, J. H., Silfkin, L. M. (Eds.). New York: Plenum.
Watkins, G. D. (1983), *Physica 117/118 B,* 9.
Watkins, G. D. (1989) in: *Defects in Semiconductors 15, Materials Science Forum,* Vols. 38–41: G. Ferenczi, (Ed.), Switzerland: Trans Tech Publications.
Watkins, G. D., Corbett, J. W. (1961), *Phys. Rev. 121,*

1001.
Watkins, G. D., Fowler, W. B. (1977), *Phys. Rev. B 16*, 4524.
Watkins. G. D., Troxell, J. R. (1980), *Phys. Rev. Lett. 44*, 593.
Wolford, D. J., Streetman, B. G., Hsu, W. Y., Dow, J. D., Nelson, R. J., Holonyak, N., Jr. (1976), *Phys. Rev. Lett. 36*, 1400.
Weakliem, H. A. (1962), *J. Chem. Phys. 36*, 2117.
Weber, E. R. (1983), *Appl. Phys. A 30*, 1.
Weber, J., Ennen, H., Kaufmann, U., Schneider, J. (1980), *Phys. Rev. B 21*, 2394.
Weber, S., Ennen, H., Kaufmann, U., Schneider, J. (1980), *Phys. Rev. B 38*, 7520.
Weider, D., Scheffler, M., Scherz, U. (1989), in: *Proceedings of the 15th International Conference on Defects in Semiconductors, Budapest; Material Science Forum*, Vols. 38–41: Ferenczi, G. (Ed.). Switzerland: Trans Tech Publications, pp. 299–303.
Wolford, D. J., Streetman, B. G., Hsu, W. Y., Dow, J. D., Nelson, R. J., Holonyak, N., Jr. (1976), *Phys. Rev. Lett. 36*, 1400.
Zunger, A. (1985), *Ann. Rev. Mater. Sci. 15*, 411.
Zunger, A. (1986), in: *Solid State Physics*, Vol. 89, New York: Academic Press, Inc., pp. 275–464.
Zunger, A., Lindefelt. U. (1982), *Phys. Rev. B 26*, 5989.
Zunger, A., Lindefelt, U. (1983), *Phys. Rev. B27*, 1191.

一般阅读资料

Bourgoin, J., Lannoo, M. (1983), *Point Defects in Semiconductors II*. Heidelberg: Springer-Verlag.
Lannoo, M., Bourgoin, J. (1981), *Point Defects in Semiconductors I*. Heidelberg: Springer-Verlag.
Pantelides, S. T. (Ed.) (1986), *Deep Centers in Semiconductors*. New York: Gordon and Breach.
Scheffler, M. (1989), in: *Festkörperprobleme XXII*: Rössler, U. (Ed.). Braunschweig: Vieweg, pp. 1–20.
Stoneham, A. M. (1975), *Theory of Defects in Solids*. Oxford: Clarendon Press.
Vogl, P. (1981), in: *Advances in Solid State Physics XXI*: Treusch, J. (Ed.). Braunschweig: Vieweg, p. 191.
Zunger, A. (1986), in: *Solid State Physics* Vol. 89. New York: Academic Press, pp. 275–464.

5 平衡、非平衡、扩散和沉淀

Ulrich M. Gösele and Teh Y. Tan
Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Duke University, Durham, NC, U. S. A.
（公延宁 译 夏冠群 校）

目录

符号与缩语表

A,B	原子种类
A	每个原子堆垛层错的面积
A_i	填隙位原子 A
A_s	替代位原子 A
C	原子百分浓度,无量纲
C_D	替代位掺杂原子的浓度
C_D^s	电活性掺杂原子的浓度
C_I	自填隙原子的非平衡浓度
C_I^{eq}	自填隙原子的平衡浓度
C_s	替代位原子的非平衡浓度
C_s	替代位 C 原子
C_s^{eq}	替代位原子的平衡浓度
C_i	填隙位外来原子的非平衡浓度
C_i^{eq}	填隙位外来原子的平衡浓度
C_X	点缺陷 X 的非平衡浓度
C_{X^r}, $C_{X^r}^{eq}$	带有 r 电荷点缺陷的非平衡浓度/平衡浓度
c	体浓度
c_a, c_d	受主、施主的体浓度
c_k	k 物质的体浓度
c_{net}	施主和受主的总浓度差
c_s	表面浓度
CI	碳自填隙络合物
D	扩散系数
D_C	碳的扩散系数
D_{eff}^{front}	扩散剖面图前头部分的有效扩散系数
$D_{eff}^{(I)}$	当外来原子的向内扩散遵从 kick-out 机理,且速度很快,以致于发生自填隙原子的过饱和时,该外来原子的有效扩散系数
$D_{eff}^{(I,V)}$	当外来原子的向内扩散既可能遵从 kick-out 机理,也可能遵从 Frank-

Turnbull 机理、且速度很快，以致于发生自填隙原子的过饱和，而空位尚未饱和时，该外来原子的有效扩散系数

$D_{eff}^{(I)}$　当外来原子的向内扩散遵从 kick-out 机理，且速度慢得能使产生的自填隙原子迁移至表面时，该外来原子的有效扩散系数

D_{eff}^{tail}　扩散剖面图尾部的有效扩散系数

$D_{eff}^{(V)}$　由空位自表面的向内扩散控制的外来原子的有效扩散系数

D_I^s, D_V^s　替代位原子分别由自填隙原子和空位输运引起扩散的扩散系数

$D_{I,V}^{eff}$　对自填隙原子和空位浓度扰动后的有效扩散系数

D_i　填隙点缺陷的扩散系数

$\boldsymbol{D}_k$　k 物质的扩散张量

D_k　k 物质的扩散系数

D_{per}^s　掺杂剂的非平衡扩散系数

D_r^s　带有 r 电荷的掺杂剂的扩散系数，如 D_0^s，D_-^s，D_+^s，…

D_S　表面扩散系数

D_{X^r}　点缺陷 X^r 的扩散系数

$D_{X^r}^{eff}$　点缺陷 X^r 的有效扩散系数

D^s　替代位原子的总扩散系数

D^{SD}　自扩散系数

D^T　示踪物自扩散系数

D^0　扩散系数拟合函数中的指数前因子

E_A　受主能级

E_F　费米能级

$\boldsymbol{F}_l$　作用在 k 物质上的 l^{th} 力

f_I　自填隙原子的相关因子

f_V　空位的相关因子

G_k　式(5-20)中用于表示 k 物质生成的项

G_X^F　点缺陷 X 的形成吉布斯自由能

g　自旋简并度

H_X^F　点缺陷 X 的形成焓

h　场增强因子

h^+　空穴

I　自填隙原子

I_A, I_B　化合物半导体亚晶格中的自填隙原子 A 和 B

j　电荷数

$\boldsymbol{j}_k$　k 物质的通量

k　原子种类

k　电荷数

k_B　玻尔兹曼常量

L_k	式(5-20)中用于表示 k 物质损耗的项
m	原子种类
m	电荷数
n	电子浓度
n_i	本征载流子浓度
n_s	电子浓度
P_{As_q}	砷压
$P^0_{As_q}$	参考砷压
p	空穴浓度
Q	活化焓
q	电荷
q	化学计量系数
r	点缺陷的荷电态
r_{crit}	临界半径
r_{SF}	堆垛层错半径
r_s	掺杂剂半径
S^F_X	点缺陷 X 的形成熵
s_I	自填隙原子的过饱和比
s_v	空位的过饱和比
T	温度
t	时间
V	空位
V_A,V_B	化合物半导体中 A/B 亚晶格中的空位
X	点缺陷
X^r	带有 r 电荷的点缺陷,如 X^0,X^+,…
X^{r-}	负电性点缺陷,如 X^-,X^{2-},…
x	空间坐标
Z	每个格点所拥有的等能量缺陷的不同位置和构型的数目
α_{eff}	式(5-84)中的比例因子
β	组分有轻微变化的化合物中的化学计量因子
γ	用来描述扩散系数的浓度依从关系的常数
γ_{SF}	非本征堆垛层错能量
Δ^s_{per}	归一化扩散系数增量
$\Delta^s_{per}(\min)$	最大扩散阻滞观测值
ρ	位错密度
σ	界面能
Φ_I	填隙式扩散分数
Ω	每个晶格原子的体积

EPR	电子顺磁共振
MBE	分子束外延
MOCVD	金属有机化学气相沉积
OED	氧化增强扩散
ORD	氧化阻滞扩散
OSF	氧化堆垛层错

• p. 201 •

5.1 引　　言

硅和砷化镓是目前制造电子和光电子器件最重要的半导体。晶体生长和器件加工过程中的高温足以使本征点缺陷(如空位和自填隙原子)快速迁移,并使之与非本征点缺陷(如掺杂剂和杂质)发生相互作用。图5-1给出硅晶体中出现的一些典型的点缺陷。

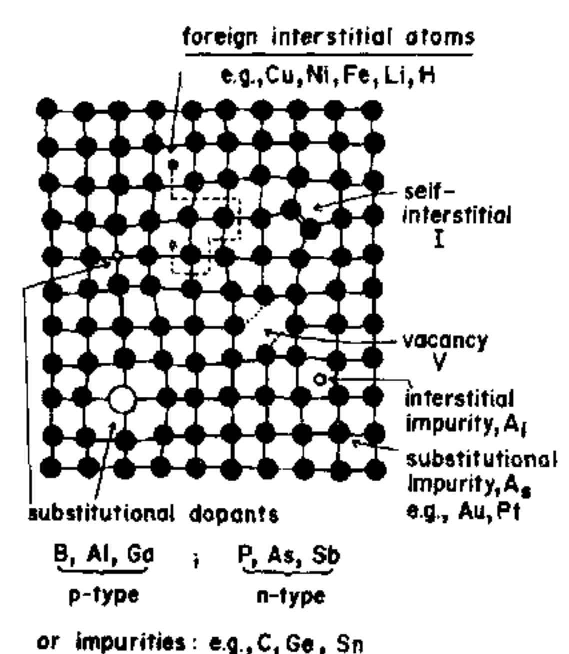


图5-1　元素半导体晶体(如硅)中各种不同类型的本征和非本征点缺陷的二维示意图。I是自填隙原子的一种可能构型

热平衡条件下的本征点缺陷浓度将在5.2节中论述。与金属情形不同,电荷效应对半导体中的点缺陷很重要,而且能对其热平衡浓度产生很大影响。在化合物半导体中,本征点缺陷的热平衡浓度还依赖于易挥发组分的蒸气压。通常晶体生长或器件加工会导致本征点缺陷的非平衡浓度。多数情况下,可将非平衡点缺陷的浓度视为是对其热平衡浓度的偏离。有关产生点缺陷的非平衡浓度的各种方法将在5.3节中介绍。

采用频谱技术如电子顺磁共振(EPR)研究本征点缺陷(见本卷第3章)在典型加工温度下是不可行的。由于本征点缺陷参与自扩散以及其它多数杂质的扩散过程,所以,可通过扩散研究获取高温下本征点缺陷的信息。与频谱方法不同,扩散研究不能给出点缺陷精细结构方面的信息,但却可以给出点缺陷荷电状态的信息。包含平衡或非平衡点缺陷的扩散实验还能区分出对某一扩散过程起决定作用的点缺陷的类型(空位或自填隙原子)。用这些方法解决了有关硅中和砷化镓中由本征点缺陷控制的扩散过程的长期争论。

• p. 202 •

在5.4和5.5节中将简单介绍半导体中扩散过程的唯象描述和原子扩散机理。5.6—5.8节专门讲述硅、锗以及砷化镓中的扩散。最后,5.9节将论述本征点缺陷的聚集现象,以及在伴随有体积变化的沉淀过程中(如氧或碳在硅中的沉淀)本征点缺陷的行为。本节也有一小部分用来论述有关将有害金属杂质从器件的电活性区域驱出到预先确定好的吸杂位置的重要技术问题。

5.2　热平衡条件下的本征点缺陷

本征点缺陷是指原子尺寸方面的缺陷,它不涉及任何外来原子。对于像硅或锗一类的元素晶体,最基本也最简单的本征点缺陷是空位(V)和自填隙原子(I),如图5-1所示。

Ⅲ—Ⅴ族化合物半导体(AB)是由Ⅲ族原子和Ⅴ族原子分别对应的两类亚晶格组成。在该情形下,基本的本征点缺陷是指在两类亚晶格中的空位(V_A 和 V_B)和两类自填隙原子(I_A,I_B),以及一亚晶格中的原子占据另一亚晶格中的格点位置的反位缺陷(A_B,B_A),如图5-2所示。

非本征点缺陷是由外来原子引起的。外来原子在硅中可以位于填隙位,如Li,Cu或Fe,也可以位于替代位,如Ⅲ族元素B,Al,Ga或Ⅴ族元素P,As,Sb,该两族元素常在硅器件中分别用作受主或施主。在硅中,等电子的Ⅳ族元素C,Ge或Sn以替代方式溶解于硅中,并呈电中性态。某些元素A,如Au或Pt在硅中,Cu在锗中,或Zn在GaAs中,既可位于填隙位(A_i),又可位于替代位(A_s),与之对应的扩散机理将在5.5.3节中讨论。

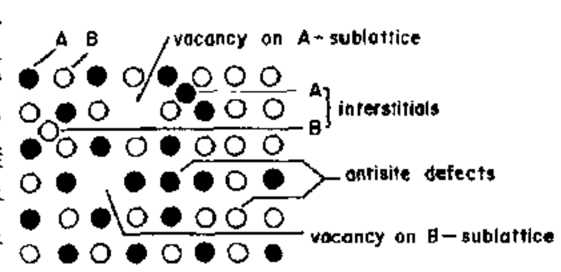


图5-2 化合物晶体AB中不同类型的本征点缺陷

简单的本征和非本征点缺陷可形成络合物,因而显著增加点缺陷可能的构型数目,即多数替代式掺杂剂是通过包含有本征点缺陷的络合物形式进行扩散的。本征点缺陷构成的络合物,如双空位(即位于相邻格点上的两个空位),也是常见的。

通过引入本征点缺陷的热平衡浓度 C_X^{eq}(X=V,I,…),使晶体的吉布斯自由能达到最小。在半导体中,本征点缺陷可具有不同的荷电状态,但不能由简单的原理甚至精细的量子力学计算来可靠推知实际的荷电状态。电中性点缺陷 X^0 的热平衡浓度可通过下式计算:

$$C_{X^0}^{eq} = Z\exp(-G_X^F/k_BT) \tag{5-1}$$

其中

$$G_X^F = H_X^F - TS_X^F \tag{5-2}$$

· p. 203 ·

H_X^F 和 S_X^F 分别为相应的形成焓和形成熵,T 为绝对温度,k_B 为Boltzmann常数。式(5-1)中的无量纲量 Z 代表每个格点可能拥有的等能量缺陷的不同位置和构型的数目,对于单空位,Z 为整数。在本章中,大写的"C"用来表示无量纲的原子百分浓度,下面将出现的"c"用来表示体积浓度。C 和 c 可通过 $c=C/\Omega$ 联系起来,其中的 Ω 为每个晶格原子的体积(如对于硅,$\Omega=2\times10^{-29}m^{-3}$)。上标"eq"表示是热平衡数值。在多数半导体中,就不同的荷电状态而言,H_X^F 和 S_X^F 通常既不能由明确的实验结果很好确定,也不能由第一定律计算得到。不过,依据第一定律计算得到的结果变得越来越准确,因而可作为标志线(Car等,1985;Baraff和Schlüter,1986;Nichols等,1989)。

电中性点缺陷的热平衡浓度与费米能级的位置无关,而负电性点缺陷(X^-,X^{2-})的浓度以及正电性点缺陷(X^+,X^{++},…)的浓度可分别随n型掺杂剂和p型掺杂剂浓度的增加而增加("费米能级效应")。例如,非简并半导体中的负电性点缺陷的热平衡浓度可通过下式与 $C_{X^0}^{eq}$ 联系起来:

$$C_{X^-}^{eq} = gC_{X^0}^{eq}\exp[(E_F - E_A)/k_BT] \tag{5-3}$$

其中,E_F 和 E_A 分别为费米能级和点缺陷的受主能级(Shockley和Moll,1960;Seeger和Chik,1968)。无量纲量 g 为自旋简并度,它取决于带电的和不带电的点缺陷的电子自旋

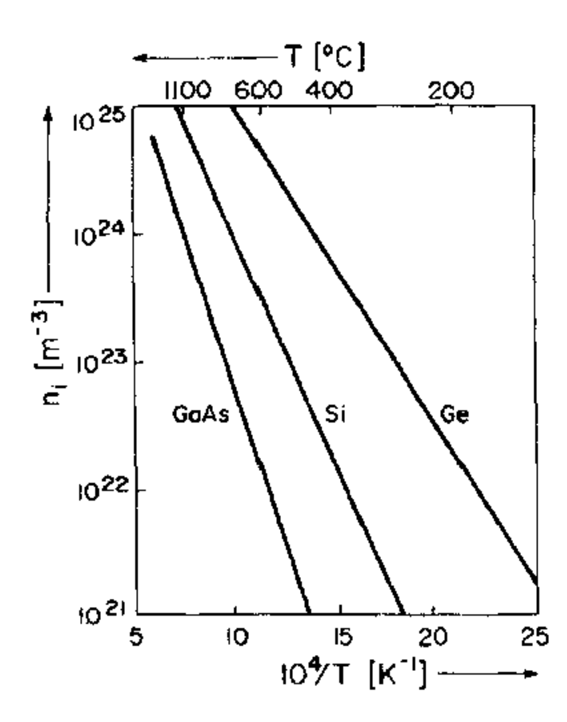


图 5-3 Ge,Si 和 GaAs 中本征载流子浓度随温度倒数的变化(Sze,1985)

构型,数值分别为 1/2 和 2。对多电荷或正电性点缺陷有类似的表达式。通常,绝对浓度不如电子浓度 n 的变化那样重要。对于非简并半导体,点缺陷 X^r 的热平衡浓度 $C_{X^r}^{eq}(n)$ 与本征载流子浓度 n_i 的比值为

$$C_{X^r}^{eq}(n)/C_{X^r}^{eq}(n_i) = (n/n_i)^{-r} \quad (5\text{-}4)$$

在式(5-4)中,$r=0$ 代表电中性点缺陷,$r=1,2,3,\cdots$ 代表施主型点缺陷的荷电状态,$r=-1,-2,-3$,代表受主型点缺陷的荷电状态。例如,对于带有三个负电荷的空位 V^{3-},该比值为

$$C_{V^{3-}}^{eq}(n)/C_{V^{3-}}^{eq}(n_i) = (n/n_i)^3 \quad (5\text{-}5)$$

对于正电性点缺陷和 p 型材料,用空穴浓度 p 来表示式(5-4)会更方便些,它与 n 的关系为 $np=n_i^2$。由于 n_i 明显受温度的影响,所以,当施主(或电子)的浓度确定后,由式(5-5)给出的比值也同样明显受温度的影响。图 5-3 示出硅、锗以及砷化镓中 n_i 与绝对温度倒数之间的关系。所有荷电状态的本征点缺陷的总浓度通常取决于电子浓度(或空穴浓度,或费米能级),其间关系为

$$C_X^{eq}(n) = \sum_r C_{X^r}^{eq}(n_i)(n/n_i)^{-r} \quad (5\text{-}6)$$

· p. 204 ·

本征点缺陷的各种荷电状态与不同的扩散系数 D_{X^r} 相联系,这些扩散系数通常并不每个都知道。由于不同荷电状态本征点缺陷之间的电平衡可以比任何扩散过程在短得多的时间内建立,所以,只有本征点缺陷的有效浓度可作为电子浓度的函数,其间关系为

$$D_X^{eff} = (\sum_r D_{X^r} C_{X^r}^{eq}(n))/C_X^{eq}(n) \quad (5\text{-}7)$$

对于Ⅲ-Ⅴ族化合物,根据不同化合物和温度而存在非化学计量的热力学区域。在该区域内,两类亚晶格中本征点缺陷的热平衡浓度取决于易挥发组分的蒸气压,如砷化镓的砷压(Kröger,1973/74)。对于 GaAs,

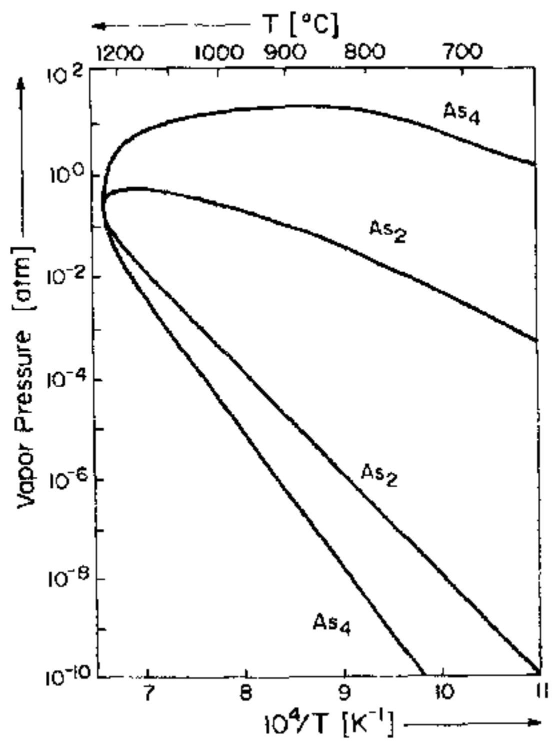


图 5-4 与富镓(下边的曲线)或富砷(上边的曲线)GaAs 平衡的砷压(Arthur,1967)

砷蒸气的主要组分为 As_4 或 As_2。图 5-4(Arthur,1967)以及相应的点缺陷 I_{As},V_{As},I_{Ga} 和 V_{Ga} 的浓度对压力的依从关系可用下式描述

$$C_{I_{As}}^{eq} \propto 1/C_{V_{As}}^{eq} \propto 1/C_{I_{Ga}}^{eq} \propto C_{V_{Ga}}^{eq} \propto (P_{As_q})^{1/q} \tag{5-8}$$

其中，P_{As_q}为主要组分 As_q($q=2$ 或 4)的蒸气压(Kendall，1968；Casey，1973)。式(5-8)是基于表面处的反应

$$(1/q)\ As_q(g) \rightleftharpoons I_{As} \tag{5-9}$$

其它种类的本征点缺陷具有类似的关系。式(5-8)所示的压力依从关系代表了一种综合情况，它与一定条件下进行的实验有关。不过，在很多情形下，某些性质(如扩散系数)对压力的依从关系有助于区分不同的原子扩散机理。

5.3 非平衡条件下的本征点缺陷

晶体生长以及半导体器件加工的许多工序中，均会出现本征点缺陷的非平衡浓度。晶体生长要求晶体从熔点冷却至室温。由于C_X^{eq}随温度的降低而下降，因而，冷却过程中由凝固点处得到的C_X^{eq}值会减小，这一变化是通过向表面或位错处的扩散实现的。对于大直径无位错晶体以及足够高的生长速率，会产生点缺陷的过饱和，这可通过点缺陷的聚集来降低。硅中由于晶体生长而导致的点缺陷聚集的例子有"漩涡缺陷"，该取名得自于晶体生长过程中由于晶体的旋转而导致的漩涡状构型。在硅中既发现有填隙原子型漩涡缺陷，也发现有空位型漩涡缺陷(de Kock，1981；Abe 和 Harada，1983)。

• p. 205 •

离子注入是在器件中引入 p 型和 n 型掺杂剂的主要方法之一。随着温度、注入量以及能量的不同，注入过程会导致空位-自填隙原子对("Frenkel 对")高的非平衡浓度，由此会使点缺陷聚集，并形成位错环，甚至会导致晶体的无定形化。当温度足够高时，空位-自填隙原子的复合以及向表面处的扩散，可将点缺陷浓度迅速降至它们的热平衡值。因此，离子注入导致的非平衡点缺陷对于掺杂剂向几微米的深度处向内的再扩散过程而言，并未起重要作用。相比之下，这些非平衡点缺陷无论对于目前还是将来的亚微米器件，都显得至关重要，尤其当采用的热处理技术是快速退火，而不是常规的炉内退火时。本章对此将不作进一步的讨论，详尽内容可参见 Fair(1989)的综述及其中的参考文献。

硅的热氧化、氮化或硅化之类的表面反应，均可导致非平衡本征点缺陷的生成(Fahey 等，1989a)。与产生过饱和空位和自填隙原子的离子注入情况形成对比，这些表面反应通常仅使一种点缺陷(如自填隙原子)达到过饱和，而其它点缺陷(如空位)则依据以下的反应被消除

$$I + V \rightleftharpoons 0 \tag{5-10}$$

其中，"0"位表示未被扰动的晶格。在只生成一种点缺陷的情况下，由反应(5-10)可近似导出硅中空位和自填隙原子之间的局部平衡

$$C_I C_V = C_I^{eq} C_V^{eq} \tag{5-11}$$

其中，C_I 和 C_V 分别表示被扰动的自填隙原子和空位的浓度。这些非平衡点缺陷既影响掺杂剂的扩散，也影响位错环的成核、长大和缩小，因而对硅器件先进的工艺模拟程序具有重要意义(Antoniadis，1983，1985；Fichtner，1985；Kump 和 Dutton，1988)。受氧化和氮化扰动的掺杂剂的扩散过程将在 5.6.4.2 节中讨论。这些扰动扩散现象不仅与技术有关，而且如果被适当利用，还可用于区分掺杂剂不同的原子扩散机理(Frank 等，1984；Fahey

等,1989a)。

造成本征点缺陷非平衡浓度的另一原因是溶解在替代位上的外来原子的高通量向内扩散过程。实例有高浓度磷扩散进入硅中,由此导致所谓的"异常"扩散现象(评述在5.6.4.3节),以及高浓度锌扩散进入GaAs中(见5.8.4节)。人们很少认识到,高浓度的向外扩散过程同样也能产生本征点缺陷的非平衡浓度。

• p. 206 •

伴随有体积变化的杂质析出也能引起点缺陷的非平衡浓度。所观察到的最好例证是氧在硅中的析出,在该过程中,由于SiO_2沉积物的形成造成体积膨胀,使硅中的自填隙原子产生过饱和。

在元素半导体或化合物半导体的亚晶格中,点缺陷的局部平衡可在Frenkel对产生/消失反应式(5-10)的基础上,依据式(5-11)而建立。元素半导体中总的热力学平衡($C_I=C_I^{eq}$,$C_V=C_V^{eq}$)可通过由表面出发或到表面的,或者由位错出发或到位错的扩散来实现。对于自填隙原子,位错攀移可导致由下式给出的C_I值的变化

$$(\mathrm{d}C_I/\mathrm{d}t)_{\mathrm{climb}} \propto - D_I\rho(C_I - C_I^{eq}) \tag{5-12}$$

该式是在假定由位错线张力或可能的堆垛层错能量引起的任何效应均可忽略的条件下推出的,式(5-12)中的ρ表示位错密度。有关这些攀移过程更详尽的讨论将在5.9节中介绍。足够高的位错密度通常可保证本征点缺陷的浓度接近它们的热平衡值。化合物半导体中的总点缺陷平衡通常要求非平衡点缺陷向表面或由表面出发的扩散。因二元化合物中的位错攀移涉及到两类亚晶格中的点缺陷,位错攀移只能导致这两类亚晶格之间局部平衡的建立,如

$$C_{I_A}C_{V_B} = C_{I_A}^{eq}C_{V_B}^{eq} \tag{5-13}$$

与元素半导体以及通常观点不同的是,高位错密度并不能保证化合物半导体中本征点缺陷的浓度趋近其平衡值。

5.4 扩散过程的唯象描述

晶体中某类原子k或点缺陷的通量j_k可由下式给出:

$$\boldsymbol{j}_k = - \boldsymbol{D}_k \nabla c_k + (\boldsymbol{D}_k/k_BT)c_k\sum_l \boldsymbol{F}_l \tag{5-14}$$

其中,c_k是该扩散物的体浓度,$\boldsymbol{D}_k$是决定其扩散性能的扩散张量,$\boldsymbol{F}_l$是作用在k物质上的l^{th}力。力$\boldsymbol{F}_l$可由带电体的内部或外部电场引起,也可由弹性场中的变化梯度引起,正如在一些器件加工过程中在位错附近或靠近掩膜边缘处所探测到的那样。与力$\boldsymbol{F}_l$有关的项被称为"漂移"项或"场"项,而右边第一项被称为扩散项。采用扩散项中的浓度而不是更为普遍采用的热力学性能,可将式(5-14)由相互作用物之间的一般情形给以简化。

• p. 207 •

在工艺技术上重要的半导体中,多数扩散过程是各向同性的,因而扩散张量$\boldsymbol{D}_k$可用扩散系数D_k这一标量代替。通常,该扩散系数取决于温度,也间接通过费米能级或直接地取决于自身浓度或其它种类m的浓度c_m

$$D_k = D_k(T, n/n_i, c_k, c_m) \tag{5-15}$$

式(5-15)中的 n/n_i 即代表费米能级的影响。在典型的器件加工温度下,通常可忽略空间电荷区的影响,电子浓度 n 可极其近似地由局部电中性推得

$$n = (c_{\text{net}} + \sqrt{c_{\text{net}}^2 + 4n_i^2})/2 \tag{5-16}$$

其中,c_{net}是所有(单价)离子化的施主和受主的浓度(分别为 c_d 和 c_a)差。

在所有可能的漂移效应中,通常仅考虑与内部电场影响有关的那一部分,若用 n/n_i 项和电荷 q 表示,则可得到

$$j_k = -D_k \nabla c_k - (q/e) D_k c_k \nabla [\ln(n/n_i)] \tag{5-17}$$

在式(5-17)中,e 为基本电荷的绝对值,这样对于单价离子化的施主和受主而言,(q/e)分别等于+1 和−1。式(5-17)的基本构成与无外电场下得到的电子和空穴的关系式相同。如果某一带电的扩散物质的浓度对费米能级有决定作用,那么由式(5-16)可看出,式(5-17)中的 n 仅取决于该物质的浓度 $c_k = c_{\text{net}}$和 n_i,则式(5-17)可化简为

$$j_k = -hD_k \nabla c_k \tag{5-18}$$

其中,对于单价离子化的施主和受主而言,被称为场增强因子的 h 的数值可由下式给出

$$h = 1 + [1 + 4(n_i/c_k)^2]^{-1/2} \tag{5-19}$$

h 值在 $1(c_k \ll n_i)$和 $2(c_k \gg n_i)$之间变动。式(5-18)仅适用于掺杂剂的扩散,由它可完全确定费米能级的位置。

为了计算 c_k 的时间及空间展开,需解以下修正过的扩散方程

$$\partial c_k/\partial t = -\operatorname{div} j_k + G_k - L_k \tag{5-20}$$

其中,L_k 表示物质 k 的可能损失,如产生沉淀或形成络合物,G_k 表示物质 k 的生成,如包含有该物质的沉淀或络合物的解离。求算一维、二维或三维空间中这样一系列具有适当边界和初始条件的微分方程的数值解是工艺模拟的工作(Fichtner,1985)。本章将讨论影响扩散工艺的基本效应,尤其是当它们与本征点缺陷有关时。为此,只需处理式(5-17)的一维情况就足够了。

在无内电场且没有损失或生成项的一维空间情况下,若只有一种物质,且该物质的扩散系数 D 稳定,则可得到式(5-20)的最简化形式,并可以此作为参考点。由以上条件可推出 Fick 第二定律

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{5-21}$$

简化扩散方程(5-21)及其在二维和三维空间中扩展方程的解在有关扩散的各种标准教科书中(Crank,1957;Borg 和 Dienes,1988)以及有关热传导的等价数学问题中(Carslaw 和 Jaeger,1959)均可查到。当物质由半无限固体表面($x=0$)向内扩散,且表面浓度维持一稳定值 c_s 时,可将该解表示成补余误差函数的形式

$$c(x,t) = c_s \operatorname{erfc}[x/\sqrt{4Dt}] \tag{5-22}$$

• p. 208 •

在许多情形下,半导体中的扩散强烈依赖于扩散物质的浓度。对于掺杂剂,该浓度依从关系源于掺杂剂浓度对费米能级的影响,以及费米能级对带电点电荷缺陷浓度的相关影响,而这反过来又可以成为掺杂剂扩散的动力。在其它情形下,该浓度依从关系还有更复杂的原因。下面我们唯象地来考虑当扩散系数对浓度有如下依从关系:

$$D = D_s(c/c_s)^{\gamma} \qquad (5\text{-}23)$$

且表面浓度固定为一常数(c_s)时，向内扩散的浓度剖面图会具有怎样的形式。D_s 为表面处的扩散系数，γ 为表征浓度影响的参数。图 5-5 给出了对应于 $\gamma=0,1,2,3$ 和 -2 的归一化浓度剖面图 $\log(C/C_s) \sim x/\sqrt{4Dt}$。$\gamma=0$ 的情形表示恒定扩散系数常规的补余误差函数解(参见式(5-22))。$\gamma>0$ 时，扩散系数随浓度的降低而减小。因此，愈发直角化的浓度剖面图对应 γ 的增加。尽管掺杂剂的扩散系数实际上通常是由若干具有不同 γ 值的扩散系数项组成(5.6.4 节)，但对于硼或砷在硅中的高浓度扩散而言，γ 可几乎等于 1，而对于磷在硅中的高浓度扩散以及锌在 GaAs 中的扩散，γ 可几乎等于 2。当 $\gamma=-2$ 时，扩散系数会随浓度的降低而升高，使剖面图呈凹形(见图 5-5 所示的半对数坐标图)。在 Au,Pt 和 Zn 在硅中的扩散(5.6.3 节)以及许多元素在 Ⅲ-Ⅴ 族化合物中的扩散(如铬在 GaAs 中的扩散，Tuck,1988)中，均观察到此类凹形浓度剖面图。D 对浓度的依从关系可采用扩散的标准处理中描述的 Boltzmann-Matano 分析法，通过测量浓度剖面图来确定(Tsai,1983)。下节将讨论原子扩散机理，它是扩散系数对浓度依从关系的根本原因。

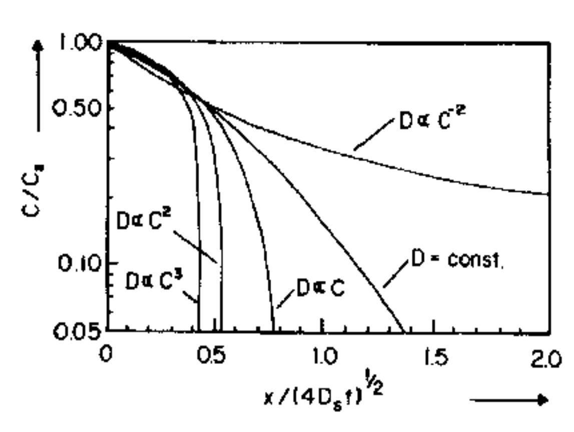


图 5-5 具有不同浓度依从关系的归一化扩散剖面图(Weisberg 和 Blanc,1963)

5.5 原子扩散机理

5.5.1 无本征点缺陷参与的扩散

填隙式溶解的原子可以从一个间隙位置跳跃到另一个间隙位置(图 5-1)。该直接填隙扩散机理不涉及本征缺陷，且与替代式溶解的原子相比，扩散系数通常很高，如图 5-6 所示，该图汇集了不同元素在硅中的扩散数据。可引为例证的是 Li,Fe 和 Cu 在硅中的扩散。氧在硅中也是通过间隙位置扩散的，在该情形中，由于填隙位氧原子被两个硅原子所束缚，故只有打破该束缚，才能实现跳跃式扩散。因此，填隙位氧原子的扩散

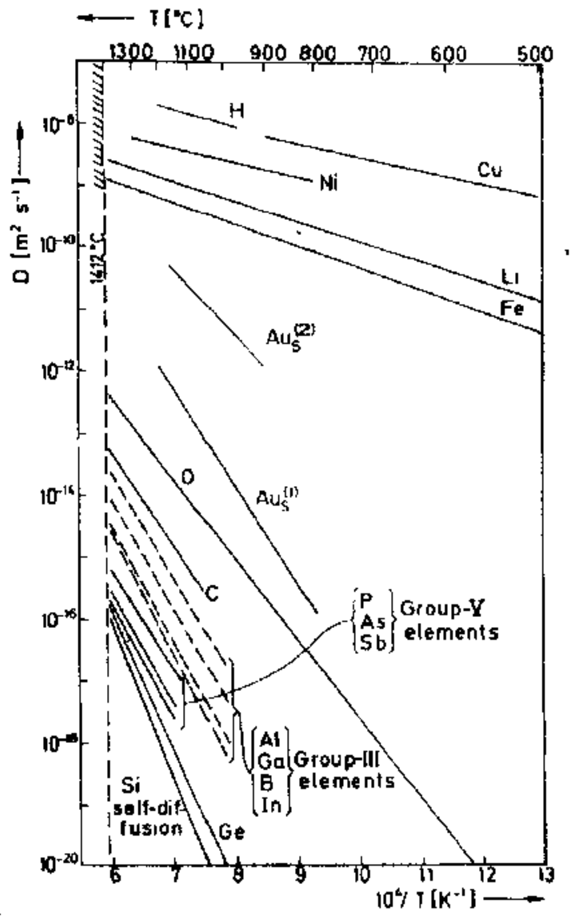


图 5-6 硅中各种原子的扩散系数以及硅的自扩散系数图。标有 $Au_s^{(1)}$ 和 $Au_s^{(2)}$ 的曲线对应硅中替代位金原子不同的有效扩散系数，如 5.6.3 节所讨论的那样(Frank 等,1984)

系数要比通常的填隙扩散系数小得多，但与替代式溶解的掺杂剂相比，仍显得很大。

• p. 209 •

最近有人提出，硅的自扩散以及Ⅲ族和Ⅳ族掺杂剂的扩散也可依照协调交换机理，在没有本征点缺陷参与的情况下进行(Pandey，1986)。虽然还无法证明该机理不适用于硅中的自扩散以及掺杂剂的扩散，但可以肯定它还不能取代涉及到本征点缺陷的扩散机理。对于该观点除其它证据外，就位错攀移过程而言，由于该过程要求原子的净量传输，因而通过协调交换机理无法实现该过程。

5.5.2 简化的空位交换和填隙机理

相邻本征点缺陷的存在，使替代式溶解的原子的扩散更为容易。在简化的空位交换机理中，替代式溶解的原子跳入晶格或亚晶格中最近邻的格点空位处。在填隙或间接填隙机理中，替代式溶解的原子首先被自填隙原子取代而被推到间隙位置；它可在该位置将相邻格点处的原子推出，从而转移到该格点。在自扩散过程中，不会发生晶格原子与本征缺陷结对的现象，但替代式杂质(或掺杂剂)通常会与本征点缺陷形成络合物或结对。由这些点缺陷-杂质络合物可解释掺杂剂的扩散系数较自扩散的扩散系数通常要高的现象(图 5-6 示出硅中的情形)。

在简化的空位交换机理中，替代式溶解的原子的扩散系数 D_V^s 与空位的有效热平衡浓度成正比

$$D_V^s \propto C_V^{eq} \tag{5-24}$$

类似地，对于借助于自填隙原子而进行扩散的替代式溶解的原子来说，其扩散系数 D_I^s 可由下式给出：

• p. 210 •

$$D_I^s \propto C_I^{eq} \tag{5-25}$$

从原理上讲，由于空位和自填隙原子均可对总扩散系数 D^s 有贡献，且本征点缺陷可呈现不同的荷电状态，因而，X^r 和 D^s 作为电子浓度 n 的函数可表示为

$$D^s(n) = \sum_r \sum_X D_{X^r}^s(n_i)(n/n_i)^{-r} \tag{5-26}$$

带有 r 电荷的本征点缺陷 X 的总和为

$$\sum_X D_{X^r}^s(n_i) = D_{I^r}^s(n_i) + D_{V^r}^s(n_i) \tag{5-27}$$

它表示在本征以及热平衡条件下自填隙原子和空位对扩散系数的贡献。如果由于外界扰动而使本征点缺陷 X 的浓度 C_X 偏离其平衡值 C_X^{eq}，$D^s(n)$将变成一扰动扩散系数

$$D_{per}^s(n) = \sum_X (C_X(n)/C_X^{eq}(n) \sum_r D_{X^r}(n_i)(n/n_i)^{-r}) \tag{5-28}$$

式(5-28)已考虑到如下比值

$$C_{X^r}(n)/C_{X^r}^{eq}(n) = C_X(n)/C_X^{eq}(n) \tag{5-29}$$

与荷电状态 r 无关。我们将在 5.6.4 节介绍掺杂剂在硅中受氧化和氮化扰动的扩散时应用和讨论该式。对于化合物半导体，可将式(5-28)扩展，以说明式(5-8)所述的 $D^s(n)$对易挥发组分压力的依从性(Casey，1973)。

5.5.3 填隙-替代机理

5.5.3.1 电中性物质

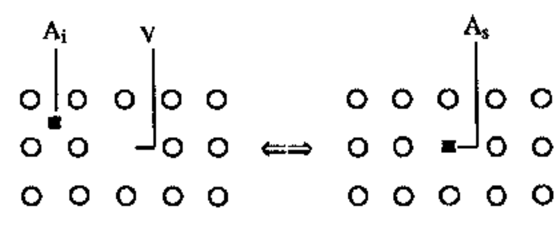
数量相当可观的杂质 A 以替代位原子 A_s 的方式溶解在半导体中，但杂质 A 是通过转移为填隙形态 A_i 的方式进行扩散的，A_i 的扩散系数 D_i 很高，如 Au，Pt 和 Zn 在硅中，Cu 在 Ge 中，以及 Zn，Be，Mn，Cr 和 Fe 在 GaAs 中的扩散。杂质可在填隙位和替代位这两种形态间来回转换，它们的完成均需要本征点缺陷的参与。对于电中性物质，上述假设的两种基本转移形式为涉及到自填隙原子的 kick-out 机理(Gösele 等，1980；Frank 等，1984)

$$A_i \rightleftharpoons A_s + I \tag{5-30}$$

以及前面提到的涉及到空位的 Frank-Turnbull 机理(Frank 和 Turnbull，1956)

$$A_i + V \rightleftharpoons A_s \tag{5-31}$$

图 5-7 示意描述了这两类机理。值得一提的是，kick-out 机理只是 Watkins 替代机理(Watkins，1975)的动力学形式。在该机理中，由低温电子辐照产生的自填隙原子将替代位原子 A_s 推入一间隙位置而成为 A_i。kick-out 机理与填隙扩散机理有密切关系，二者的主要差别在于，杂质原子一旦处于间隙位，对于填隙扩散机理而言，它将在那儿只停留一步，而对于 kick-out 机理而言，它将在那儿停留许多步。相比之下，Frank-Turnbull 机理与空位交换机理在本质上是各不相同的。在空位交换机理中，空位浓度的升高会使扩散系数增大，而在 Frank Turnbull 机理中，空位浓度的升高则会使替代位物质的有效扩散系数减小。



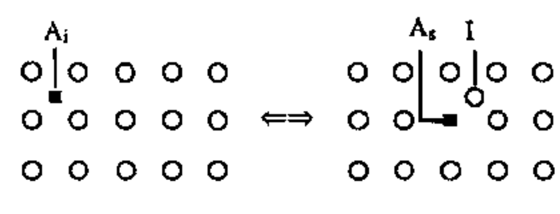


图 5-7 Frank Turnbull 机理或 Longini 机理(a)和kick-out机理(b)示意图

· p. 211 ·

通过 kick-out 机理或 Frank-Turnbull 机理详尽描述原子移动的扩散行为通常需要求解描述 A_i，A_s 以及所涉及的本征点缺陷(V 或 I)的扩散和反应的两系列三个微分方程，具体讨论和解法可参见有关文献(Frank 等，1984；Tuck，1988；Morooka 和 Yoshida，1989)。本章以简化方式通过 kick-out 机理推出 A_s 由表面向内部扩散的有效扩散系数 D_{eff}。

为了简化，我们依据反应(5-30)假设 A_i，A_s，I 的浓度 C_i，C_s，C_I 满足质量作用定律，则

$$C_s C_I / C_i = C_s^{eq} C_I^{eq} / C_i^{eq} \tag{5-32}$$

其中的上标“eq”表示相应物质的热平衡浓度(溶解度)。若 A_i 的向内扩散很慢，以致于可以使由 kick-out 机理产生的自填隙原子向外迁移至表面，并保持它们的热平衡浓度，则 A_s 的有效扩散系数可由下式给出：

$$D_{eff}^{(i)} = D_i C_i^{eq} / C_s^{eq} \tag{5-33}$$

式(5-33)的推出是以 $C_s^{eq} \gg C_i^{eq}$ 为条件的，而该条件在通常情况下是能够满足的。另一方

面，若 A_i 的向内扩散很快，以致于所产生的自填隙原子不能及时到达表面(即如果 $D_iC_i^{eq} \gg D_IC_I^{eq}$)，则会产生自填隙原子的过饱和，且 A_s 的进一步引入将会受到所产生的自填隙原子向表面进行的向外扩散的限制。由此引出 A_s 的有效扩散系数 $D_{eff}^{(I)}$，它可由通量近似平衡式

$$D_{eff}^{(I)}\partial C_s/\partial x = -D_I\partial C_I/\partial x \tag{5-34}$$

得到，于是质量作用定律(5-32)可化为

$$D_{eff}^{(I)} = (D_IC_I^{eq}/C_s^{eq})(C_s^{eq}/C_s)^2 \tag{5-35}$$

类似地，依照 Frank-Turnbull 机理，由足够慢的向内扩散($D_iC_i^{eq} \ll D_VC_V^{eq}$)可导出与式(5-33)相同的 $D_{eff}^{(i)}$。若 $D_iC_i^{eq} \gg D_VC_V^{eq}$，由空位自表面向内扩散控制的 A_s 的有效扩散系数 $D_{eff}^{(V)}$ 满足下列等式

$$D_{eff}^{(V)} = D_VC_V^{eq}/C_s^{eq} \tag{5-36}$$

• p. 212 •

由有效扩散系数 $D_{eff}^{(I)}$ 对浓度的强烈依从关系给出图 5-5 中 $\gamma = -2$ 对应的特殊浓度剖面曲线，这些剖面图很容易与和 $D_{eff}^{(V)}$ 相关的补余误差函数型剖面图区分开。这一明显区别不仅使人们能够识别特定外来原子不同的原子扩散机理，也可由此获取有关自扩散机理方面的信息。式(5-35)和式(5-36)中的有效扩散系数是在假定晶体中无位错的条件下得到的。元素晶体中高密度位错的存在可维持本征点缺陷的平衡浓度。这样，即使在 $D_iC_i^{eq} \gg D_IC_I^{eq}$ 条件下，补余误差函数型剖面图在由式(5-33)推出的稳定扩散系数 $D_{eff}^{(i)}$ 方面也会有明显不同。上述观点对于化合物半导体并不普遍适用，这是因为位错的存在未必能保证化合物半导体中的本征点缺陷达到它们的热平衡浓度。如果象硅中那样自填隙原子与空位共存，则对于满足 $D_iC_i^{eq} \gg (D_IC_I^{eq} + D_VD_V^{eq})$ 条件的无位错材料而言，A_s 的有效扩散系数可由下式给出

$$D_{eff}^{(I,V)} = D_{eff}^{(I)} + D_{eff}^{(V)} \tag{5-37}$$

5.5.3.2 带电物质

在Ⅲ－Ⅴ族化合物中，即使常规的 p 型掺杂剂，如锌、铍或锰，也是通过填隙-替代扩散机理进行扩散的(Tuck，1974；Kendall，1968；Casey，1973；Tuck，1988)。在此类情形下，需考虑有关物质的荷电状态。现给出 kick-out 机理的普遍化形式

$$A_i^{j+} \rightleftharpoons A_s^{m-} + I^{k+} + (m+j-k)h^+ \tag{5-38}$$

其中，j，k 和 m 均为整数，用来表示物质的荷电状态，h^+ 代表空穴(Gösele 和 Morehead，1981；Gösele，1988)。自填隙物质被认为是形成亚晶格的原子，A_s 溶解在该亚晶格上，如在 GaAs 中，处于镓填隙位置的受主锌替代式溶解在镓亚晶格中。对于Ⅲ－Ⅴ族化合物，相应的 Frank-Turnbull 机理的扩展理论通常被称为 Longini 机理(Longini，1962)，可表示为

$$A_i^{j+} + V^{k-} \rightleftharpoons A_s^{m-} + (m+j-k)h^+ \tag{5-39}$$

通常，本征点缺陷以及填隙位原子 A_i 可具有不只一种荷电状态。对于普遍化的 kick-out机理，不同物质间局部平衡的质量作用定律可表示为

$$C_i/(C_sC_Ip^{m+j-k}) = \text{const}(T) \tag{5-40}$$

其中，p 为空穴浓度。对于完全离子化的替代位受主，即浓度高于本征电子浓度 n_i 的杂质

($m>0$)，p 可被 mC_s 代替。对于施主杂质($m<0$)，电子浓度可类似地由 $|m|C_s$ 给出。对于无位错材料，若 A_i^{k+} 的供给限制了替代速率，出于类似考虑，对于电中性物质可得到

$$D_{\text{eff}}^{(i)} = (|m| + 1)[D_i C_i^{\text{eq}} / C_s^{\text{eq}}](C_s / C_s^{\text{eq}})^{|m| \pm 1} \tag{5-41}$$

对于替代位的受主和施主，指数项中分别取正号和负号；因子 $|m|+1$ 代表电场增强效应(也可见 5.4 节)。式(5-41)对普遍化的 kick-out 机理以及 Frank-Turnbull 机理均适用，且与本征点缺陷的荷电状态无关。

当自填隙原子向表面的扩散限制了 A_s 的替代速率时，自填隙原子将逐渐发生过饱和，此时 A_s 原子的有效扩散系数可表示为

$$D_{\text{eff}}^{(I)} = (|m| + 1)[D_I C_I^{\text{eq}} / C_s^{\text{eq}}](C_s / C_s^{\text{eq}})^{\pm k - |m| - 2} \tag{5-42}$$

其中，$C_I^{\text{eq}} = C_I^{\text{eq}}(C_s^{\text{eq}})$。

当空位自表面的供给限制了 A_s 的替代速率时，空位将逐渐发生欠饱和，由此得到

• p.213 •

$$D_{\text{eff}}^{(V)} = (|m| + 1)[D_V C_V^{\text{eq}}(C_s^{\text{eq}}) / C_s^{\text{eq}}](C_s / C_s^{\text{eq}})^{\pm k - m} \tag{5-43}$$

式(5-42)和式(5-43)中符号的意义与式(5-41)中的相同。若所涉及到的物质均未带电，则式(5-40)－(5-43)可简化为式(5-33)，(5-35)和(5-36)。

参数 $D_I C_I^{\text{eq}}(C_s^{\text{eq}})$ 和 $D_V C_V^{\text{eq}}(C_s^{\text{eq}})$ 是指在掺杂条件 $C_s = C_s^{\text{eq}}$ 下的自扩散传输系数，而未必是指本征自扩散系数。即使对于带电物质，也可得到稳定的扩散系数。例如，对于单电荷受主掺杂剂($m=1$)，由 I^{3+}($k=3$)和 V^-($k=1$)可分别得到恒定的扩散系数 $D_{\text{eff}}^{(I)}$ 和 $D_{\text{eff}}^{(V)}$。由于实际的有效扩散系数随纵剖面图的深度而变化，因而所得到的浓度剖面图形状复杂，正如在Ⅲ—Ⅴ族化合物中所经常观测到的那样(Tuck，1988)。

有关外来原子在硅、锗以及砷化镓中依照填隙-替代机理进行扩散的例子将在 5.6—5.8 节中讨论。理解填隙-替代扩散机理对于判断某一给定半导体材料中的自扩散是否受空位或自填隙原子的限制具有重要的指导意义。该问题很难通过其它方法而得到明确解答。

5.6 硅中的扩散

5.6.1 概述

硅是目前所使用的最重要的一种电子材料，并且预计未来一段时间内仍可保持这种状况。掺杂剂的扩散是器件加工过程中的重要一环。对于结足够深的情形，要求扩散能够给出所要求的掺杂剂分布剖面图。对于亚微米器件，掺杂剖面图的尾部已处于亚微米区域，因而使在退火处理以消除掺杂引起的晶格损伤时产生的扩散，成为一种不希望有的效应。如对闪光灯式快速退火处理方法进行研究，以取得对高温时间区段更严格的控制(Eair，1989)。即使更浅的结，也会有可能要求严格控制从界限明确的区域进行扩散的过程，如在某些双极型器件中，对从掺杂多晶硅处发生的扩散所进行的控制。本文将逐渐更关注有关掺杂剂扩散方面的问题。

硅中的扩散过程最初是根据与空位有关的机理来描述的，这与金属类似。在金属中，空位是热平衡状态时主要的本征点缺陷。1968 年，Seeger 和 Chik 提出，硅中的自填隙原

子和空位均对自扩散过程和掺杂剂扩散过程有贡献。在对硅中主要的本征点缺陷问题进行了长达约 20 年的争论后，现普遍认为，只有同时考虑自填隙原子和空位，才能对自扩散过程以及多数其它杂质的扩散过程有一个一致的认识。本节即采纳了该观点。关于其它看法，读者可参见 Bourgoin(1985)和 Van Vechten(1980,1990)的文献。有关自填隙原子在硅中扩散过程的主要观点，可通过在非平衡本征点缺陷条件下所作的扩散实验获得，例如就表面氧化或氮化对掺杂剂扩散过程的影响所作的实验。研究原子扩散性能(如 Au 或 Pt 依照填隙-替代机理进行的迁移)。对于确定自填隙原子在硅内的自扩散过程中所起的作用也具有重要的指导意义。至今还未论及的是对自填隙原子和空位的扩散系数以及热平衡浓度的定量确定，这部分讨论见 5.6.6 节。

• p.214 •

5.6.2 硅的自扩散

硅在热平衡条件下的传输是由不相关的自扩散系数控制的

$$D^{SD} = D_I C_I^{eq} + D_V C_V^{eq} \tag{5-44}$$

如 5.2 节中所述，本征点缺陷可以呈现若干不同的荷电状态。据观测，Ⅲ族和Ⅴ族掺杂剂的扩散依从于掺杂情况(5.6.4 节)，这表明存在有电中性、带正电、带负电以及带有两个负电荷的本征点缺陷。至今仍不清楚的是对于自填隙原子和空位，是否也存在这些荷电状态。若将所观测到的荷电状态全部考虑进去，则可将 $D_I C_I^{eq}$ 表示为

$$D_I C_I^{eq} = D_{I^0} C_{I^0}^{eq} + D_{I^-} C_{I^-}^{eq} + D_{I^{2-}} C_{I^{2-}}^{eq} + D_{I^+} C_{I^+}^{eq} \tag{5-45}$$

对于空位也有类似的表述。C_I^{eq} 为各种荷电状态自填隙原子的总浓度

$$C_I^{eq} = C_{I^0}^{eq} + C_{I^-}^{eq} + C_{I^{2-}}^{eq} + C_{I^+}^{eq} \tag{5-46}$$

因此，扩散系数 D_I 实际上是有效扩散系数，它是依照式(5-7)的包含有各种荷电状态物质的扩散系数在内的加权平均值。C_V^{eq} 和 D_V 也具有类似的含义。

研究硅中自扩散过程最普遍的方法是测量硅中示踪原子的扩散。这些示踪原子是硅的同位素，可采用多种实验技术将它们与构成晶体的硅的普通同位素区分开。示踪原子的扩散系数 D^T 与式(5-44)稍有不同，这是因为它包含有几何界定意义的无量纲因子 f_I 和 f_V

$$D^T = f_I D_I C_I^{eq} + f_V D_V C_V^{eq} \tag{5-47}$$

金刚石晶格的空位相关因子 f_V 为 0.5。相应的量 f_I(≤1)取决于未知的自填隙原子的构型。D^T 的测量值示于图 5-8。D^T 通常满足以下关系式：

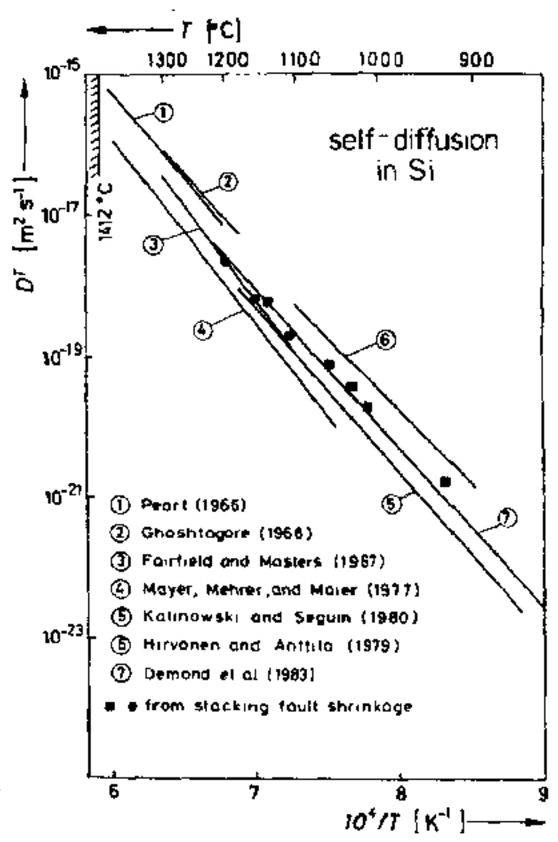


图 5-8 硅示踪原子的自扩散系数与绝对温度倒数的函数关系(Frank 等,1984)

$$D^{T} = D^{0}\exp(-Q/k_{B}T) \tag{5-48}$$

表 5-1 以指数前因子 D^0 以及活化焓 Q 的形式列出 D^T 的各种结果。

• p. 215 •

表 5-1 硅中包含有自填隙原子和空位在内的不同物质的扩散系数，满足等式 $D=D^{0}\exp(-Q/k_{B}T)$

扩散物质	扩散系数描述	$D^0(10^{-4}m^2\cdot s^{-1})$	Q(eV)	参考文献
		1800	4.77	Peart,1966
		1200	4.72	Ghostagore,1966
		9000	5.13	Fairfield 和 Masters,1967
Si	D^T	1460	5.02	Mayer 等,1977
		8	4.1	Hirvonen 和 Antilla,1974
		154	4.65	Kalinowski 和 Seguin,1980
		20	4.4	Demond 等,1983
		914	4.84	Stolwijk 等,1984
		320	4.80	Stolwijk 等,1988
Si	$D_IC_I^{eq}$			
		2000	4.94	Hauber 等,1989
		1400	5.01	Mantovani 等,1986
		0.57	4.03	Tan 和 Gösele,1985
Si	$D_VC_V^{eq}$			
		10^{-5}	0.4	Tan 和 Gösele,1985
		3.75×10^{-9}	0.13	Bronner 和 Plummer,1985
I	D_I			
		8.6×10^{5}	4.0	Taniguchi 等,1983
V	D_V	0.1	2.0	Tan 和 Gösele,1985
Ge	D^*	2500	4.97	Hettich 等,1979
Sn	D^*	32	4.25	Teh 等,1968
C_s	D^*	1.9	3.1	Newman 和 Wakefield,1961
C_i	D_i	4.4	0.88	Tipping 和 Newman,1987
O	D_i	0.07	2.44	Mikkelsen,1986

包括对 D^T 的掺杂依从性所作的测量在内的示踪原子测量(Frank 等,1984),不容许将自填隙原子和空位对自扩散的影响分割开。在考察 Au,Pt 以及 Zn 在硅中的扩散过程时,这样的分割是可能的(5.6.3 节对此有更详细的论述)。这些实验可以给出相当精确的 $D_IC_I^{eq}$ 值,但对于 $D_VC_V^{eq}$,只能综合不同类型实验的结果而给出粗略的估计(Tan 和 Gösele,1985)。图 5-9 的结果可表示为

$$D_IC_I^{eq} \approx 9.4\times10^{-2}\exp(-4.84\text{eV}/k_BT)\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1} \tag{5-49}$$

$$D_VC_V^{eq} \approx 6\times10^{-5}\exp(-4.03\text{eV}/k_BT)\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1} \tag{5-50}$$

由不同元素确定的 $D_IC_I^{eq}$ 值也在表 5-1 中以指数前因子 D^0 和活化焓 Q 的形式给出。值得注意的是,在实验误差容许的范围内,$D_IC_I^{eq}$ 与示踪原子测量得到的 $D^T/2$ 一致。由硅的自扩散对掺杂的依从性(Frank 等,1984)可认为,电中性以及正电性和负电性点缺陷均可参与自扩散。不过这些数据还都不够准确,还不能用于确定式(5-45)以及有关空位的类似表

达式中的各项。由于 D^{T},$D_{I}C_{I}^{eq}$ 和 $D_{V}C_{V}^{eq}$ 各自均是由一些不同的项组成,因而它们以式(5-48)之类的形式所作的表述,只能近似说明有限温度区间内的情况。在 5.6.6 节中,我们将对分立因子 D_{I}、C_{I}^{eq} 以及 D_{V},C_{V}^{eq} 进行讨论。

• p. 216 •

5.6.3 Au,Pt 和 Zn 在 Si 中的填隙-替代扩散

金和铂均可显著降低硅中少数载流子的寿命,这是因为它们的能级均靠近禁带中部。这两种元素都可以用于某些类型的功率器件中,以提高它们的频率性能。然而从总体上看,金以及程度稍弱的铂在高度集成电路中均为有害杂质,都应尽力避免。出于以上考虑,人们对金和铂的行为特征进行了广泛研究。Zn 作为杂质在硅中的技术意义并不大,但由于其在硅中的扩散行为介于替代位掺杂剂和金、铂之间,因而也引起人们研究的兴趣。

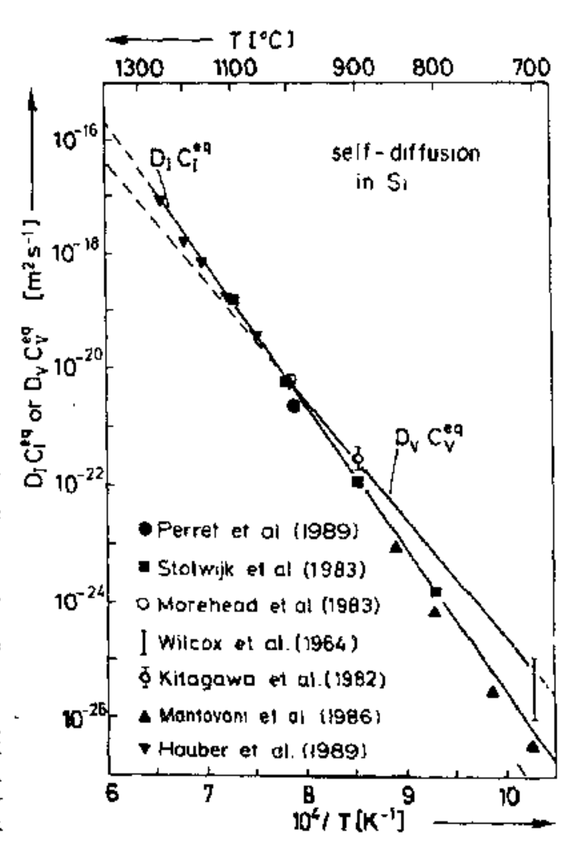


图 5-9 由硅中 Au(Wilcox 等,1964;Stolwijk 等,1983;Morehead 等,1983),Pt(Mantovani 等,1986;Hauber 等,1989),Zn(Perret 等,1989)以及 Ni(Kitagawa 等,1982)的扩散确定的 $D_{I}C_{I}^{eq}$ 和 $D_{V}C_{V}^{eq}$ 对硅中自扩散系数影响的比较。全部符号的意义参见 $D_{I}C_{I}^{eq}$

金和铂在无位错硅中向内扩散的浓度剖面图显示出 kick-out 机理典型的凹形剖面特征(Stolwijk 等,1983,1984;Frank 等,1984;Hauber 等,1989;Mantovani 等,1986)。图 5-10 和图 5-11 分别给出了金、铂扩散的例子。由这些剖面图以及测得的 Au_s 和 Pt_s 在硅中的溶解度 C_s^{eq},可确定图 5-9 中所示的 $D_{I}C_{I}^{eq}$ 值。金向薄硅片中的扩散会给出 U 形特征的剖面图,即使金只在一侧发生了沉积也是如此。可利用金在晶片中部浓度的增加确定 $D_{I}C_{I}^{eq}$ 值(Frank 等,1984)。

• p. 217 •

在高位错硅中,位错可充当自填隙原子的有效吸收剂,使 C_{I} 接近 C_{I}^{eq},这样即可由式(5-33)给出的稳定有效扩散系数 D_{eff}^{II} 来控制扩散剖面图(Stolwijk 等,1988)。分析所得到的补余误差函数型剖面图后可推出

$$D_{I}C_{I}^{eq} \approx 6.4 \times 10^{-5}\exp(-3.93\text{eV}/k_{B}T)\text{m}^{2}\cdot\text{s}^{-1} \tag{5-51}$$

图 5-6 对 $D_{I}C_{I}^{eq}/C_{s}^{eq}$(曲线 $Au_s^{(2)}$)和 $D_{I}C_{I}^{eq}/C_{s}^{eq}$(曲线 $Au_s^{(1)}$)进行了比较,结果表明,$D_{I}C_{I}^{eq}$ 比由式(5-49)得到的 $D_{I}C_{I}^{eq}$ 大得多。这与金在无位错硅中的浓度剖面图是由 D_{eff}^{II} 控制的观测结果是一致的(根据式(5-35))。人们也研究了锌在高位错硅以及无位错硅中的扩散情况(Perret 等,1989)。由高位错材料得到的补余误差函数型剖面图与人们的预想一致(图 5-12)。对于无位错材料,仅在靠近表面处的剖面图部分显示出 kick-out 机理典型的凹面形状(图 5-12),由该部分可确定 $D_{I}C_{I}^{eq}$ 的值,如图 5-9 所示。当锌浓度较低时,扩散系数趋

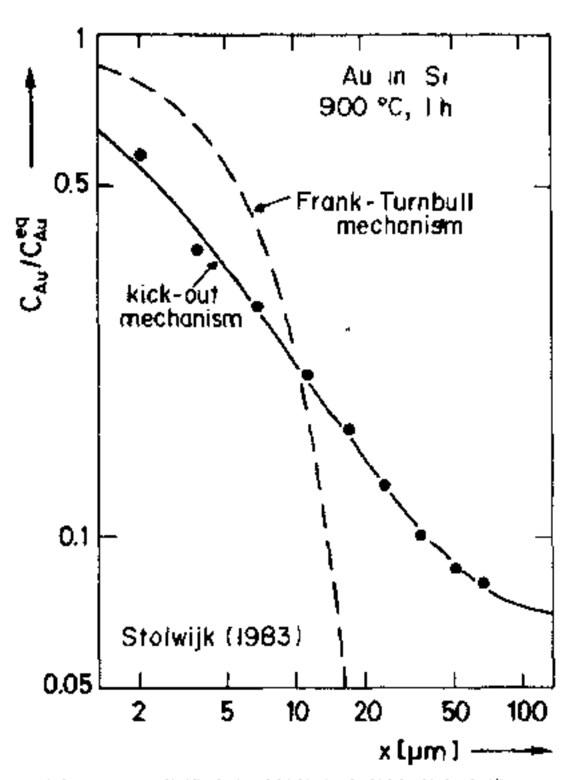


图 5-10 无位错硅中测得的金浓度剖面图(实线)与 Frank-Turnbull 机理和 kick-out 机理预期结果(Stolwijk 等,1983)的对比

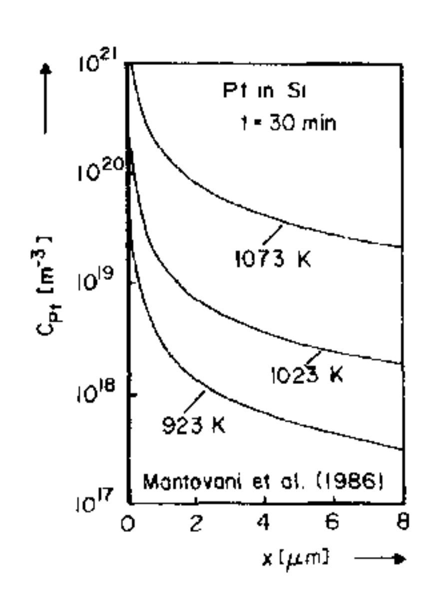


图 5-11 无位错硅中铂的浓度剖面图(Mantovani 等,1986)

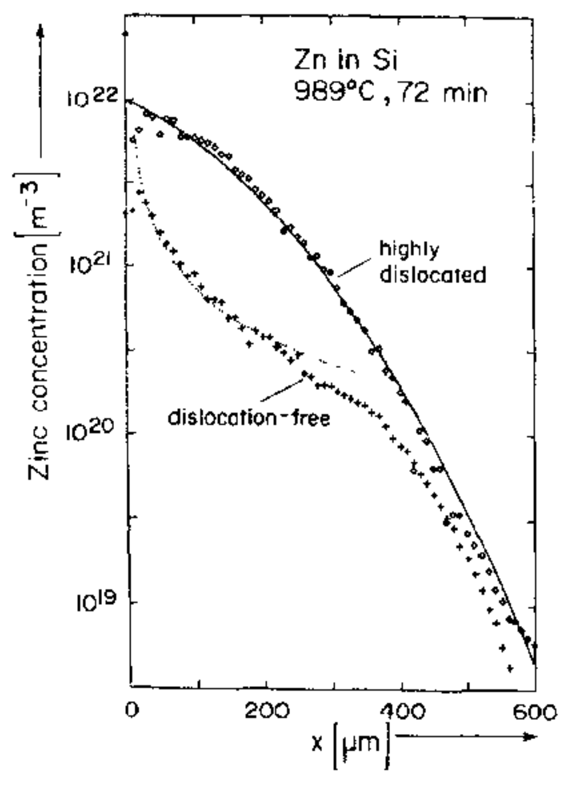


图 5-12 无位错硅和高位错硅中锌的浓度剖面图。由高位错硅得到的结果可用补余误差函数表示(实线);无位错硅中近表面区域显示出 kick-out 机理剖面图的特征(Perret 等,1989)

于稳定。剖面图的图型发生变换的原因如下:和金的情况不同,与锌相应的 $D_iC_i^{eq}$ 并不比 $D_IC_I^{eq}$ 高很多,因而即使在无位错硅中,只有靠近表面处的剖面图才是由式(5-35)中的项 $D_{eff}^{(1)}$ 控制的,其数值随深度迅速增加。若穿越的深度足够大,$D_{eff}^{(1)}$ 最终会超过 $D_{eff}^{(2)}$,致使浓度剖面图开始由一稳定的有效扩散系数决定,如图 5-12 所示。仔细分析的结果表明,尾部区域的扩散系数可由锌的向内扩散而导致的自填隙原子的过饱和来提高,由此得到的尾部区域的有效扩散系数为

· p. 218 ·

$$D_{eff}^{tail} = D_{eff}^{(2)}(C_I/C_I^{eq}) \tag{5-52}$$

无论金是向很薄的硅片中扩散(Huntley 和 Willoughby,1973)还是向普通的硅片中(300—800μm)作短时间的扩散(Boit 等,1990),均同样观察到剖面图由凹形向补余误差函数型转化的现象。

硅中金的扩散剖面图对位错的存在很敏感，这是因为位错可充当自填隙原子的吸收剂，由此提高了 Au_s 的局部替代速率。即使在无位错硅中，在金的向内扩散引发的过饱和中产生的自填隙原子也会发生聚集，并形成填隙式的位错环，该环可进一步吸收自填隙原子，形成 W 形的剖面图，而非在金扩散硅片中所通常见到的 U 形剖面图(Hauber 等，1986)

Morehead 等(1983)对 1000℃下得到的金扩散剖面图作了详细分析，结果表明有虽小但仍可观察到的空位影响存在，这与掺杂剂扩散实验的结果，即在热平衡条件下自填隙原子和空位均可存在(见随后的 5.6.4 节)是一致的。Wilcox 等在 1964 年发现，金在 700℃时的浓度剖面图的特点是扩散系数稳定，这表明在该温度下，kick-out 机理在动力学上受到限制，而 Frank-Turnbull 机理仍适用。镍的替代式掺入看来也是这种情况(Kitagawa 等，1982；Frank 等，1984)。重复金在 700℃条件下的扩散实验未能成功，这可能是因为现今所采用的硅晶体直径变大，其中存在有本底浓度较高的空位或空位群。尽管如此，Wilcox 等在 700℃下得到的金数据仍被用来估计在该温度下的 $D_V C_V^{eq}$ 值，如图 5-9 所示。

5.6.4 掺杂剂的扩散

5.6.4.1 费米能级效应

硅器件中的 n 区和 p 区均是通过有意掺杂实现的，V 族和 Ⅲ 族掺杂剂替代式溶解于其中，可分别起到施主和受主的作用。最具有技术应用价值的施主是 As，P 和 Sb，受主是 B，而 Al 和 Ga 用得较少。由于掺杂剂扩散对器件加工具有重要意义，因而人们对它进行了广泛深入的研究。对掺杂剂扩散有一个详细的定量上的了解，也是对过程的数值模拟程序进行准确和有意义的模型化所必需的前提。我们无意在此罗列有关硅中掺杂剂扩散的全部现有数据，这些数据可很方便地从其它地方查到(Hu，1973；Shaw，1973，1975；Tuck，1974；Casey Pearson，1975；Fair，1981b；Tsai，1983；Ghandi，1983；Langheinrich，1984)。我们所要关注的问题是掺杂剂扩散过程的机理和涉及到的本征点缺陷，费米能级对掺杂剂扩散的影响，以及由掺杂剂向内部的高浓度扩散所导致的非平衡点缺陷现象。

• p. 219 •

硅中所有掺杂剂的扩散系数 D^s 均取决于费米能级。可将由实验观测到的掺杂依从关系表示为

$$D^s(n) = D^s_0 + D^s_+ (n_i/n) + D^s_- (n/n_i) + D^s_{2-}(n/n_i)^2 \tag{5-53}$$

对于本征情况，$n=n_i$，则上式可简化为

$$D^s(n_i) = D^s_0 + D^s_+ + D^s_- + D^s_{2-} \tag{5-54}$$

针对具体的掺杂剂，式(5-54)中的某些量可以小到忽略不计。$D^s(n_i)$与温度的倒数成指数关系，如图 5-6 所示。表 5-2 以指数前因子和活化焓的形式给出了这些量的数值。Sb 的掺杂依从性与上述结果不同。

与自扩散有关的各种掺杂剂的扩散系数的进一步提高，要求掺杂剂和本征点缺陷形成能快速移动的络合物。$D^s(n)$的掺杂依从性通常可根据本征点缺陷的不同荷电状态给以解释，其完成掺杂剂扩散的方式正如 5.5.2 节所讨论的那样。由于自填隙原子和空位均能参与掺杂剂的扩散过程，式(5-54)中的各项通常是由与自填隙原子和空位有关的项共

同组成，如由式(5-27)推出的下式：

表 5-2　满足式(5-53)的各种掺杂剂的扩散系数以及以 eV 为单位的活化焓 Q 值。每项均满足 $D=D^0\exp(-Q/k_BT)$；以 $10^{-2}m \cdot s^{-1}$ 为单位的 D_i 值(Fair，1981；Ho 等，1983)

元素	D^0_0	Q_0	D^0_+	Q_+	D^0	Q	D^0_{2-}	Q_{2-}
B	0.037	3.16	0.72	3.46	-	--		-
P	3.850	3.66	-	---	4.44	4.00	44.20	4.37
As	0.066	3.44	—	—	12.0	4.05	—	--
Sb	0.214	3.65		--	15.0	4.08	-	--

$$D^s_+ = D^s_{I^+} + D^s_{V^+} \tag{5-55}$$

$D^s(n)$也可表示成由与自填隙原子和空位有关的项共同组成的形式，正如 Hu(1974)首次所提出的那样

$$D^s(n) = D^s_I(n) + D^s_V(n) \tag{5-56}$$

$$D^s_I(n) = D^s_{I^0} + D^s_{I^+}(n_i/n) + D^s_{I^-}(n/n_i) + D^s_{I^{2-}}(n/n_i)^2 \tag{5-57}$$

对 $D^s_V(n)$也有类似的表达式。

与通常看法不同的是，虽然式(5-53)表述的掺杂依从性表明有带电点缺陷参与扩散过程，但却不能得知不同荷电状态的自填隙原子和空位之间的相对贡献。严格讲，与自扩散不同的是，掺杂剂扩散的掺杂依从性并不一定能证明带电本征点缺陷的存在，但却可以说明带电点缺陷与掺杂剂的络合物的存在。在 5.6.4.2 节，我们将通过测量本征点缺陷的非平衡浓度对掺杂剂扩散的影响而给出确定自填隙原子和空位对掺杂剂扩散的相对贡献的方法。

• p. 220 •

5.6.4.2　表面反应的影响

热氧化是硅器件加工过程中的一道标准工序，例如可用于形成场或栅区的氧化膜，或在离子注入中用于形成保护器件的某些特定区域的氧化膜。氧化过程会导致自填隙原子的注入，它或者主要通过自填隙原子的扩散来提高掺杂剂的扩散系数，或者主要通过空位机理进行扩散而阻滞掺杂剂的扩散。在以 B，Al，Ga，P 和 As 为掺杂剂的半导体中观测到氧化增强型扩散(OED)，在以 Sb 为掺杂剂的半导体中观测到氧化阻滞型扩散(ORD)(Frank 等，1984；Fahey 等，1989a)。图 5-13 示意给出表面氧化对掺杂剂扩散的影响。Sb 的阻滞型扩散可由复合反应式(5-10)给以解释，在自填隙原子过饱和情况下，它可使空位发生欠饱和。由氧化导致的自填隙原子也可成核，并在(111)面上形成填隙式的位错环，它通常伴随有堆垛层错，因而被称为氧化堆垛层错(OSF)。OSF 生长和缩小的动力学将在 5.9 节中讨论，其中涉及到沉淀现象。

• p. 221 •

在表面氧化过程中引入点缺陷的物理原因很简单(见图 5-14)。氧扩散通过氧化膜，并在 SiO_2/Si 界面处与硅反应生成氧化膜。氧化反应伴随有体积膨胀，膨胀倍数约为 2，它主要通过氧化物的粘滞性流动而得到调节，也可通过硅晶体中硅自填隙原子的注入而得

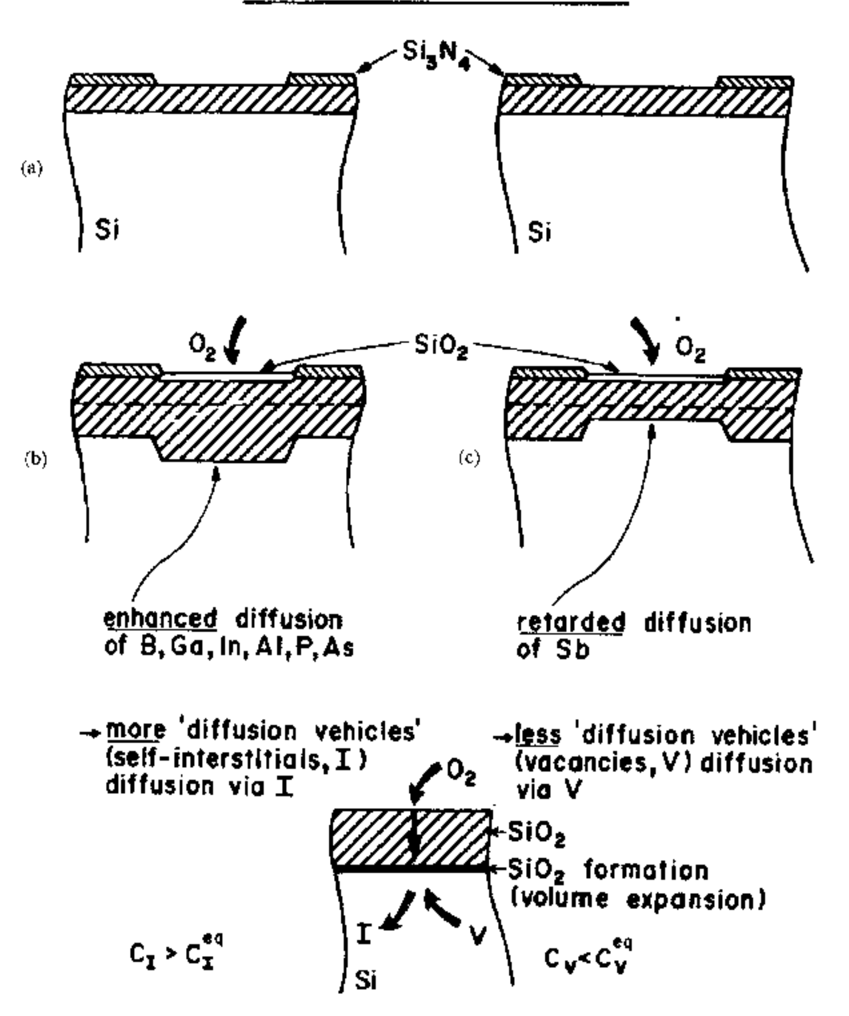


图 5-13 硅的表面氧化对掺杂剂扩散的影响

(a)氧化前在近表面区域掺有 B,Ga,In,Al,P,As(左侧)或 Sb(右侧)的硅片的横截面；(b)表面氧化后的同一横截面,显示出扩散增强效应；(c)扩散阻滞；具体细节见文中所述

到部分补偿,这将使这些点缺陷发生过饱和。迄今已就界面处的详细反应过程发表了大量文献(Fahey 等,1989a)。

若氧化温度足够高(典型温度为 1150℃或更高),且氧化膜足够厚,则氧化同样也会导致空位的注入。在该条件下,硅或许以 SiO 的形式(Tan 和 Gösele,1982;Celler,1988)从界面处向外扩散,与氧化膜中的氧发生反应[图 5-14(b)]。由此导致的与自填隙原子欠饱和相应的空位会发生过饱和,这使得硼和磷的扩散受到阻滞(Francis 和 Dobson,1979),但却会增强 Sb 的扩散(Tan 和 Gins-

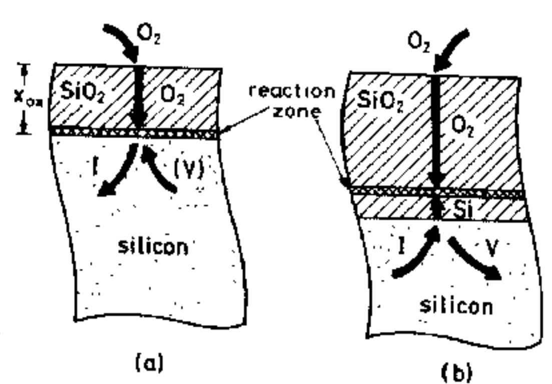


图 5-14 根据 Francis 和 Dobson(1979)以及 Tan 和 Gösele(1982)的工作绘制的由硅表面氧化造成的本征点缺陷的注入和吸收示意图(a)薄氧化层和/或中等温度；(b)厚氧化层和/或高温

berg，1983)。硅表面的热氮化同样也会引起伴随有自填隙原子欠饱和的空位过饱和，而氧氮化(氧化膜的氮化)更接近通常的氧化行为。最近发现硅化反应也会引入本征点缺陷，并促进掺杂剂的扩散(Hu，1987；Fahey 等，1989a)。

由式(5-56)可得到受氧化和氮化影响的扩散过程的简单定量公式，对于本征点缺陷的扰动浓度 C_I 和 C_V，该公式可近似改写为

$$D^s_{per}(n) = D^s_I(n)\frac{C_I}{C_I^{eq}(n)} + D^s_V(n)\frac{C_V}{C_V^{eq}(n)} \tag{5-58}$$

当时间足够长且温度足够高时(如在 1100℃下处理 1 小时)，根据式(5-11)可建立起空位和自填隙原子之间的局部动力学平衡，并可以 C_I/C_I^{eq} 的形式给出式(5-58)。在假定式(5-11)成立的条件下，可定义归一化扩散系数的增量为

$$\Delta^s_{per} = [D^s_{per}(n) - D^s(n)]/D^s(n) \tag{5-59}$$

填隙式扩散分数为

$$\Phi_I(n) = D^s_I(n)/D^s(n) \tag{5-60}$$

以及自填隙原子的过饱和比为

$$s_I(n) = [C_I - C_I^{eq}(n)]/C_I^{eq}(n) \tag{5-61}$$

若假定式(5-11)成立，则可将式(5-58)改写为以下形式

$$\Delta^s_{per} = [2\Phi_I(n) + \Phi_I(n)s_I - 1]s_I/(1 + s_I) \tag{5-62}$$

• p. 222 •

通常式(5-62)是针对本征情况给出的，它并未指明 Φ_I 对 n 的依从性。由式(5-62)得到的 Φ_I =0.85，0.5 和 0.2 时的结果示于图 5-15 中。

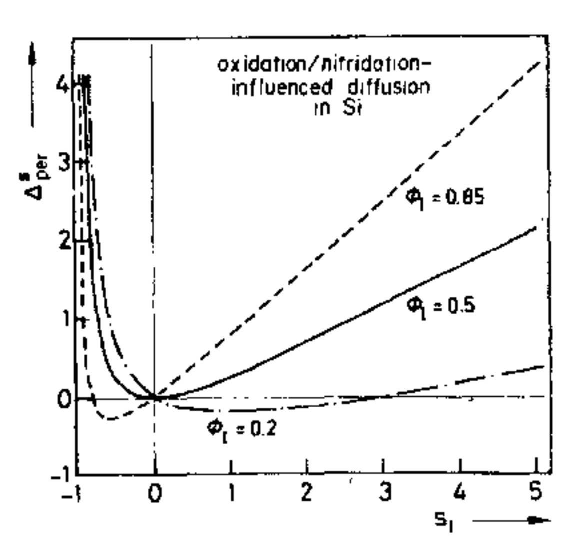


图 5-15　不同 Φ_I 值时，归一化扩散系数增量 Δ^s_{per} 与自填隙原子过饱和比 $s_I=(C_I-C_I^{eq})/C_I^{eq}$ 之间的关系(Tan 和 Gösele，1985)

图 5-15 左边 $s_I<0$ 的情形(与空位的过饱和有关)已由上述硅表面的高温氧化和热氮化实现。产生空位过饱和的另一方法是，在含有足够高浓度的 HCl 氛围中进行足够高温度下的氧化处理(Tan 和 Gösele，1985；Fair，1989)。如所预期的那样，$s_I<0$ 会导致 Sb 扩散的增强以及 P 和 B 扩散的削弱。同氧化时的情形一样，砷的扩散被增强，这表明砷以空位和自填隙原子的形式而进行的填隙式扩散占有相当的比重($\Phi_I\approx 0.5$)。

对于不同掺杂剂，可采用不同方法估计 Φ_I 值，由此发表的 Φ_I 值相差很大。由于氧化可发生自填隙原子的过饱和($s_I>0$)，热氮化可产生空位的过饱和($s_I<0$)，确定 Φ_I 值的最准确方法是在氧化和氮化时必须核查扩散的变化。若 $s_I>0$ 时扩散增强，$s_I<0$ 时扩散削弱(如 P 和 B 的情况)，则 $\Phi_I>0.5$。在最大阻滞值 $\Delta^s_{per}(\min)$(负数)的基础上，可根据下式估计 Φ_I 的下限值：

$$\Phi_I > 0.5 + 0.5[1 - (1 + \Delta^s_{per}(\min))^2]^{1/2} \tag{5-63}$$

类似地，Φ_I 的上限值可在 $s_I>0$ 时的扩散阻滞以及 $s_I<0$ 时的扩散增强情况下进行估计，正如 Sb 的情形那样。对于 Φ_I 值接近 0.5 的元素，例如砷，需采用不同的方法。

• p. 223 •

图 5-16 表明在 1100℃时的本征掺杂条件下，Φ_I 与不同掺杂元素的原子半径 r_s 之间的函数关系。荷电状态（Ⅲ族/Ⅴ族掺杂剂）和原子大小均对 Φ_I 有影响。Φ_I 有随温度升高而上升的趋势。氧化和氮化实验以及非本征情况表明，磷的 Φ_I 值会随 n 型掺杂剂用量的增加而减小（也可参见下节），但磷和硼仍还是受自填隙原子的控制[$\Phi_I(n)>0.5$]。氧化和氮化实验对 Φ_I 值的确定结果不一致（Fahey 等，1989a），这促使人们对基本等式[式（5-58）]的有效性进行思考，并依据协调交换机理或 Frank-Turnbull 机理引入一与扩散有关的项，以探索更为周密的方法（Cowern，1988）。

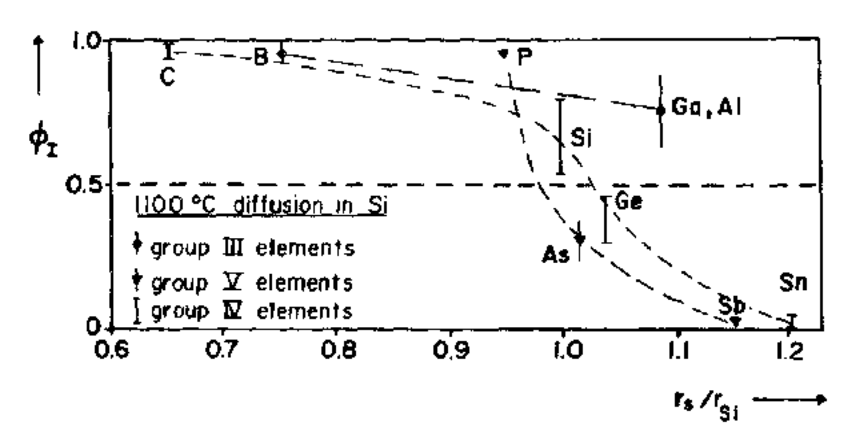


图 5-16 Ⅲ族、Ⅳ族以及Ⅴ族元素的填隙式扩散分数 Φ_I 与以硅原子半径 r_{Si} 为单位的它们的原子半径之间的关系，碳和锡的数据取自理论分析和有限的实验结果

5.6.4.3 掺杂剂扩散导致的非平衡效应

本征点缺陷的非平衡浓度如前一节中所述，不仅可由各种表面反应引发，而且也可由某些掺杂剂自表面高浓度处的向内扩散引发。这些非平衡效应以高浓度磷的扩散为最突出，但也在其它掺杂剂，如硼以及程度稍弱一些的 Al 和 Ga 的扩散中发现过。在磷的高浓度向内扩散过程中，本征点缺陷的非平衡浓度可以引发许多现象，这些现象在未被详尽认识之前，最初被称作是“异常”的（Willoughby，1981）。我们将只讨论这些现象中最突出的方面。由磷的扩散剖面图（图 5-17）可看出，其尾部磷的扩散系数比由等浓度研究预测的值高许多（900℃时可相差达 100）。在 n p-n 结构的晶体管中，高浓度磷被用于发射区的扩散，在磷扩散区下的基区中掺杂剂硼的扩散也同样得到增强。图 5-18(a)描绘了所谓的“发射区推进效应”现象。距离磷扩散区许多微米处的埋层中 B，P 或 Ga 的扩散也得到明显的增强[图 5-18

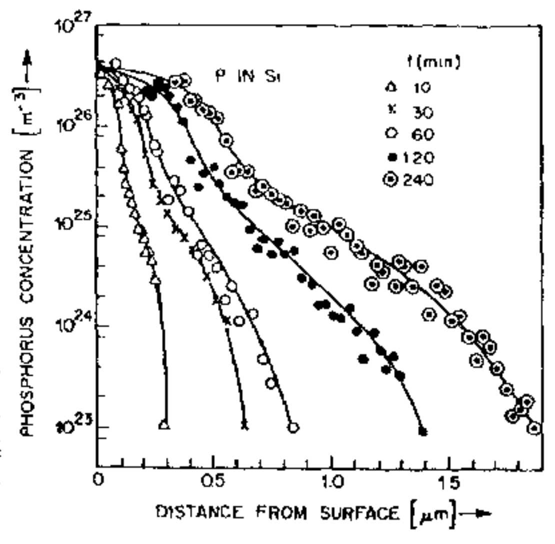


图 5-17 900℃时磷向硅中扩散至不同 t 时刻时所给出的浓度剖面图（Yoshida 等，1974）

(b)]。相反,在同样条件下,埋层中 Sb 的扩散受到阻滞[图 5-18(c)]。这些扩散增强和阻滞现象与表面氧化过程中发生的现象类似。也正如位错攀移实验(Strunk 等,1979;Nishi 和 Antoniadis,1986)所证实的那样,所有这些现象均是由硅自填隙原子的过饱和引起的,硅自填隙原子内过饱和同时伴随着空位的不饱和,而空位的不饱和是由磷的高浓度向内扩散引起的。图 5-19 给出了磷的高浓度扩散的基本特点,同时它也表明,当磷的浓度超过其在扩散温度下的溶解度时,会出现电中性沉淀现象。高表面浓度的硼也能导致自填隙原子的过饱和,但不甚明显,这可以从硼的扩散剖面图以及由硼扩散导致的填隙式堆垛层错的生长中得出结论(Claeys 等,1978;Morehead 和 Lever,1986)。

• p. 224 •

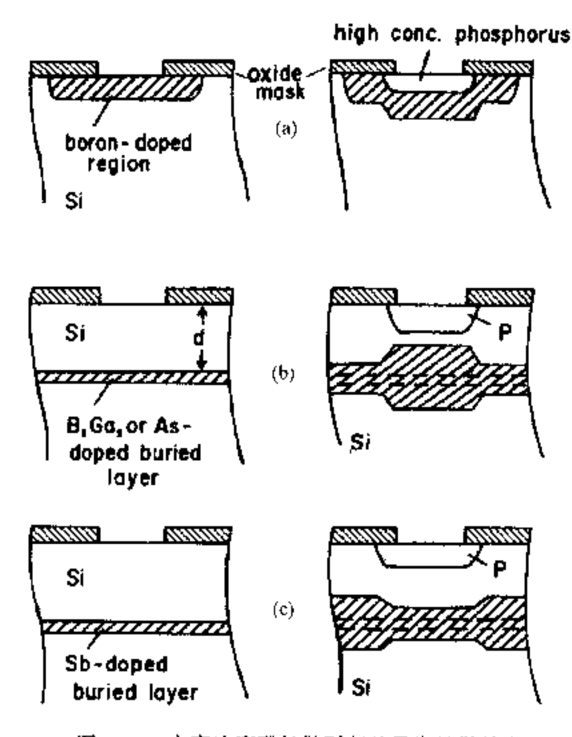


图 5-18　由高浓度磷扩散引起的异常扩散效应
(a)掺硼基区的发射区推进效应;
(b) B、Ga 或 As 在埋层中的增强型扩散和
(c)Sb 在埋层中的阻滞型扩散(Gösele,1989)

已提出许多定性和定量模型用来解释与高浓度磷扩散有关的现象。早期的模型多数为空位主导型,且认为存在有由磷引发的空位过饱和(Fair 和 Tsai,1977;Voshida,1983;Mathiot 和 Pfister,1984)。这些模型与同时期的实验结果相矛盾。Morehead 和 Lever(1986)提出了一个处理高浓度掺杂剂扩散的数学方法,该方法认为掺杂剂的扩散是由点缺陷控制的(如 P 和 B 的扩散是由自填隙原子控制的,Sb 的扩散是由空位控制的)。其它类型的本征点缺陷的浓度被认为是由处于主导地位的点缺陷通过局部平衡条件决定的(参见式(5-11))。由掺杂剂导致的自填隙原子的过饱和比 s_1 可通过掺杂剂

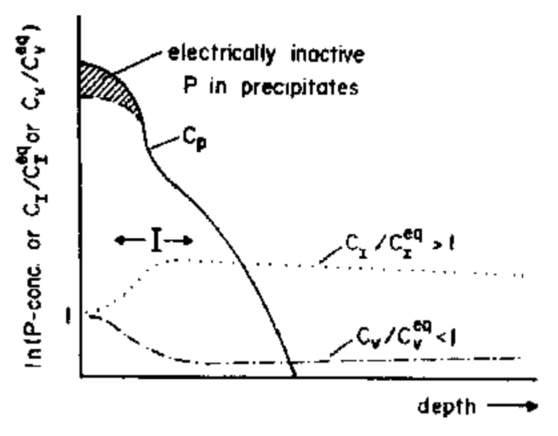


图 5-19　磷浓度剖面图(C_p)以及本征点缺陷的归一化浓度 C_I/C_I^{eq} 和 C_V/C_V^{eq} 的示意图(Gösele,1989)

的通量来估计,掺杂剂在扩散过程中可释放出其中的部分自填隙原子。这些自填隙原子既可以向表面处扩散,并认为在该处 $C_I=C_I^{eq}$,也可以向材料内部扩散。最终将建立起自填隙原子的准稳态过饱和,其中,由掺杂剂引起的外注入自填隙原子的通量抵销了自填隙原子向表面的通量。自填隙原子向体内的通量被认为小于其向表面的通量。在填隙-替代扩散中,这种通量平衡可以用与式(5-34)类似的形式表达为

$$\Phi_I h D^s(n)\frac{\partial C_D}{\partial x}=-D_I\frac{\partial C_I}{\partial x} \tag{5-64}$$

• p. 225 •

其中，$1 \leqslant h \leqslant 2$，为电场增强因子，$C_D$ 为替代位掺杂剂的浓度。若将掺杂剂扩散系数的掺杂依从性简单表达为以下形式

$$D^s(n) \propto n^{\gamma} \tag{5-65}$$

则对式(5-64)积分可估算出自填隙原子的过饱和比 s_I 的值为

$$s_I = \frac{C_I - C_I^{eq}}{C_I^{eq}} = \frac{h\Phi D^s(n_s)C_D^s}{(\gamma+1)D_I C_I^{eq}} \tag{5-66}$$

推导式(5-66)时，忽略了对掺杂剂依从性相当小的 $D_I C_I^{eq}$。式(5-66)中的 n_s 是扩散温度下的电子浓度，C_D^s 是表面处电活性掺杂剂无量纲的原子百分浓度。对于磷，取 $\gamma=2$。通过类似的等式也可对空位的过饱和比进行估计，它可以是由掺杂剂主要依照空位交换机理而进行的扩散引起的。

下面我们来简单讨论一下式(5-66)的物理意义。要使本征点缺陷产生高的过饱和，不仅要求掺杂剂的扩散系数高于自填隙原子(对硅中的所有掺杂剂均适用)，而且还要求有足够高的掺杂剂溶解度。进一步简化后，可将产生高过饱和的本征点缺陷的条件写为

$$D^s(n_s)C_D^s \gg D^{SD}(n) \tag{5-67}$$

这基本上也是依照填隙-替代机理由元素扩散而产生本征点缺陷的非平衡浓度的条件(见5.5.3节)。简言之，若替代位原子向内扩散(它或者消耗或者产生本征点缺陷)的有效通量大于设法恢复本征点缺陷的热平衡浓度的基质原子的通量，则会产生由扩散导致的本征点缺陷的非平衡浓度。在讨论高浓度锌和铍在 GaAs 中的扩散时，将会用到该原理(5.8节)。

式(5-66)表明，磷具有适当高的自填隙原子过饱和度，硼在 900℃时可增至 8 倍左右，而对于 Sb 和 As 则可以忽略不计，这与实验结果是一致的。最近又提出一些更详尽的模型，用于对由扩散导致的非平衡点缺陷现象进行计算(Orlowski，1988)。

5.6.5 Ⅳ族元素的扩散

在5.6.2节我们广泛研究了硅在硅中的扩散。其它Ⅳ族元素，即碳、锗、锡，也能在硅中发生替代式溶解，但对它们的扩散机理却了解不多。表5-1以指数前因子和活化焓的形式给出了 C，Ge 和 Sn 的扩散系数。锗和锡的扩散速率与硅的自扩散接近，而碳的扩散速率相当快(图5-6)。

• p. 226 •

若考虑到体积效应，可以预见比硅小得多的碳原子的扩散将主要涉及到自填隙原子。该预想与由高浓度磷扩散的氧化而引入的自填隙原子可以增强碳扩散的实验观测结果是一致的(Ladd 和 Kalejs，1986)。因此，碳扩散很可能是依据下式，以具有高度移动性的碳-自填隙原子的络合物(CI)形式而进行的

$$C_s + I \rightleftharpoons (CI) \tag{5-68}$$

其中，C_s 代表替代位碳原子。替代位碳原子的有效扩散系数 D_s 可用 $D_i C_i^{eq}/C_s^{eq}$ 表示，其中的 D_i 是能够快速扩散的络合物(CI)的扩散系数。C_i^{eq} 和 C_s^{eq} 分别为络合物(CI)和替代位碳原子的溶解度。若假定络合物(CI)与 Watkins 和 Brower(1976)以及 Tipping 和 Newman(1987)在低温电子辐照后观察到的一致，且扩散系数为

$$D_i \approx 4.4\times10^{-4}\exp(-0.88\mathrm{eV}/k_BT)\ \mathrm{m}^2\cdot\mathrm{s}^{-1} \tag{5-69}$$

则可作出如下估计

$$C_i^{eq}/C_s^{eq} \approx 5\exp(-2.22\mathrm{eV}/k_BT) \tag{5-70}$$

这与认为碳几乎均是以替代的方式溶解的观点是一致的。反应(5-68)基本上符合 kick-out 机理。由于碳的 $D_iC_i^{eq}$ 比 $D_IC_I^{eq}$ 小得多,可设想碳的扩散是由一稳定扩散系数[式(5-33)中的 $D_{eff}^{(i)}$]控制的,这与实验观测结果一致(Newman 和 Wakefield,1961;Rollert 等,1989)。

锗原子较硅原子略大。氧化和氮化实验表明,Ge 在 1100℃下的 Φ_I 值约为 0.4(Fahey 等,1989b),这比由硅的自扩散得到的数值略低。对于大得多的锡原子,人们预想它的扩散几乎全部是由空位交换机理控制的,正如 V 族掺杂剂 Sb 的情形。与该预想相符合的是,由氮化导致的空位过饱和可增强锡的扩散(Marioton 和 Gösele,1989),但至今还不能定量确定锡的 Φ_I。

5.6.6 自填隙原子和空位的扩散

虽然 $D_IC_I^{eq}$ 的乘积已知,且也可得到 $D_VC_V^{eq}$ 的估计值,但我们对分立因子 D_I,D_V,C_I^{eq} 和 C_V^{eq} 的认识却受到严重限制,尽管已作了大量实验要去确定这些量。扩散系数 D_I 和 D_V 很重要,它们可用于模拟器件工艺的最先进的数值程序中。由于对它们的意义还未能清楚认识,因而减慢了该领域的发展(Kump 和 Dutton,1988)。测量 D_I 值最直接的方法是在硅晶体中的某一位置注入自填隙原子(如通过表面氧化),之后在另一位置观测它随时间和距离的变化而对这两个位置之间掺杂剂的扩散以及堆垛层错的生长或缩小的影响;这两个位置可以是硅片的正面和背面。Mizuo 和 Higuchi(1983)对氧化导致的自填隙原子在晶片中的分布作了广泛实验,结果表明当自填隙原子达到过饱和几乎同时有未饱和定位与之相对应。因此,这类在 1100℃下所作的实验仅能给出对自填隙原子和空位的浓度进行扰动后有效扩散系数的信息。该有效扩散系数可近似表示为

• p. 227 •

$$D_{IV}^{eff} \approx (D_IC_I^{eq} + D_VC_V^{eq})/(C_I^{eq} + C_V^{eq}) \tag{5-71}$$

且 Mizuo 和 Higuchi 在 1100℃下所作的实验中观测到其数值约为 $3\times10^{-13}\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{s}^{-1}$。

在大多数旨在确定 D_I 值的实验中,均未考虑自填隙原子会与空位发生式(5-10)所示的反应,以建立起式(5-10)所描述的局部动力学平衡。基于 Sb 的氧化阻滞扩散实验(Antoniadis和 Moskowitz,1982;Fahey 等,1989a),人们估计在 1100℃下将需要很长时间(约 1 小时)才能建立起局部动力学平衡。复合反应时间长表明存在能垒或熵垒,因而降低了复合反应的速率。温度越低,复合反应的时间越长。轻度掺杂的材料复合反应的时间长。有迹象表明,掺杂剂或其它外来元素可充当"复合反应中心",这会明显加快复合反应的速率。在这方面还没有具体数据。为说明与 D_I 有关的物态(因而由已知的乘积 $D_IC_I^{eq}$ 也可间接得知 C_I^{eq}),图 5-20(Taylor 等,1989)示出 D_I 的可用估计值随绝对温度倒数变化的情况。800℃时这些估计值能相差至 8 个数量级。

实验中观测到,固有扩散系数 D_I 的测量值取决于所使用的硅材料类型,由此使 D_I 值的确定问题进一步复杂化。Fahey 等(1989a)在实验中发现,由氧化导致的自填隙原子在硅外延层中的传输速率要比它在同样厚度但却是由区熔法或 Czochralski 法生成的硅层

中的传输速率快得多。该差别的存在被认为是由晶体生长过程中所产生的空位型团造成的，而该团在硅外延层中可以不出现。这些空位团应在填隙进一步扩散开之前，由所注入的自填隙原子消耗掉。还须进一步作实验，以确定硅中自填隙原子和空位的扩散系数以及它们的热平衡浓度。最后我们注意到，到目前为止，还不能以一种合理而连贯的方式，将低温电子辐照后发现的本征点缺陷的相当高的扩散系数与看来可用于解释高温扩散实验的低得多的扩散系数联系起来。Seeger 和 Chik (1968)认为本征点缺陷的构型与温度有关，目前对硅中填隙位的锰、铁和钴也持有同样的看法(Gilles 等，1990)。

• p. 228 •

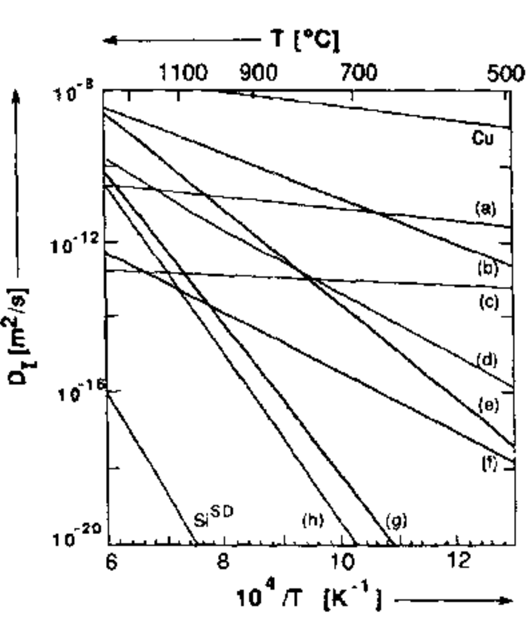


图 5-20 由不同研究者(a-h)估计的硅中自填隙原子的扩散系数 D_I 与温度的关系，以及与硅的自扩散和铜扩散的比较。(a)Tan 和 Gösele，1988；(b)Morehead，1988；(c)Bronner 和 Plummer，1985；(d)Seeger 等，1977；(e)Bronner 和 Plummer，1987；(f)Griffin 和 Plummer，1986；(g)Taniguchi 等，1983；(h)Wada 等，1983(Taylor 等，1989)

5.6.7 氧和氢的扩散

氧是硅中最重要的非电活性杂质元素。在 Czochralski 法生长的硅中，氧是由石英坩埚引入的，浓度通常为 $10^{24}\,m^{-3}$ 数量级，因而在某些器件区域会超过电活性掺杂剂的浓度。氧是填隙式溶解的，其扩散的进行要求键的断裂。已测得填隙位氧原子在 300℃和硅熔点之间的扩散系数，并可将其极为近似地表述为

$$D_i = 0.07\exp(-2.44\mathrm{eV}/k_B T)\ \mathrm{m^2\cdot s^{-1}} \tag{5-72}$$

如图 5-6 所示(Mikkelsen，1986)。填隙位氧原子的溶解度 C_i^{eq} 可确定为

$$C_i^{eq} = 1.53\times10^{27}\exp(-1.03\mathrm{eV}/k_B T)\ \mathrm{m^{-3}} \tag{5-73}$$

由于在多数由 Czochralski 法生长的硅晶体中，氧的引入浓度超过典型工艺温度下的 C_i^{eq} 值，因而会发生氧沉淀，该内容将在 5.9.3 节中讨论。

氧在约 450℃时倾向于形成电活性聚集物("热施主"，Kaiser 等，1958；Bourret，1985)。从动力学上看，这些聚集物的形成似乎需要一种快速扩散的物质，为此而提出自填隙原子(Newman，1985)和氧分子(Gösele 和 Tan，1982)。氧分子在硅中的扩散问题尚未解决。在本文中令人感兴趣的是，Itoh 和 Abe(1988)指出在硅中存在有快速扩散的氮分子。

由于氢能够钝化电活性缺陷，因而它在硅器件中的作用日益增强。位错和晶界的钝化对于可用于制造太阳电池的廉价的多晶硅而言尤为重要。受主和施主均可被氢钝化，氢通常是以等离子体的形式提供给硅的。

氢在硅中被认为是以未键合原子氢的形式进行扩散的，它既可以是电中性的，也可以是带正电的。Van Wieringen 和 Warmoltz(1956)测量了 970～1200℃温度范围内氢在硅

中的扩散系数，结果示于图5-6中。在室温和600℃之间测得的氢的扩散系数比由高温数据外推得到的结果低得多。Corbett和其同事(Pearton等，1987)合理解释了该观测结果，他们认为原子氢会形成填隙式溶解的且基本上不能移动的H_2分子。为了详尽理解复杂的氢浓度剖面图，还需考虑掺杂剂处的陷阱(Kalejs和Rajendran，1990)。和氧的情形类似，还未能从实验上证明氢分子的存在。

• p.229 •

5.7　锗中的扩散

锗在20多年前就丧失了它在电子器件中的主导地位，目前主要用于制造探测器和Si/Ge超晶格。因而现今只发表了为数极少的有关锗中扩散的报告，另一原因也许是锗中扩散可根据空位相关机理而得到连贯一致的解释，无须考虑自填隙原子的影响。

图5-21示出在本征条件下Ⅲ族和Ⅴ族掺杂剂以及Ge在锗中的扩散系数随绝对温度倒数的变化情况。掺杂剂扩散对掺杂的依从性可通过某类受主型本征点缺陷给以解释。基于早期对锗中扩散的研究(Seeger和Chik，1968)，可认为这些本征点缺陷是空位，但Stolwijk等在1985年基于铜在锗中的扩散行为而给出了令人信服的实验证明。

图5-21　不同元素(包括锗)在锗中的扩散系数与绝对温度倒数间的关系(Frank等，1984)

铜在锗中是依照填隙-替代机理进行扩散的(Frank和Turnbull，1956)。与金和铂在硅中的情形类似，可依照kick-out机理，通过借助铜的扩散行为来核查任何迹象的自填隙原子对扩散剖面图的影响。铜扩散进入锗片中的浓度剖面图示于图5-22(Stolwijk等，1985)。kick-out机理典型的U形短划曲线明显与实验数据不符。相反，实验测得的剖面图可以用由式(5-36)给出的稳定扩散系数$D_{eff}^{(V)}$描述。图5-23将铜扩散剖面图确定的空位对锗自扩散的影响

• p.230 •

$$D_V C_V^{eq} \approx 21.3 \times 10^{-4} \exp(-3.11 eV/k_B T) m^2 \cdot s^{-1} \tag{5-74}$$

与相应的示踪原子在锗中自扩散的测量结果进行了对比，二者极为相符，这表明可忽略任何种类的自填隙原子的影响，锗的自扩散看来均是由空位引起的。人们不理解为什么自填隙原子在硅中的扩散过程中起有重要作用，而在锗中却可以忽略不计。

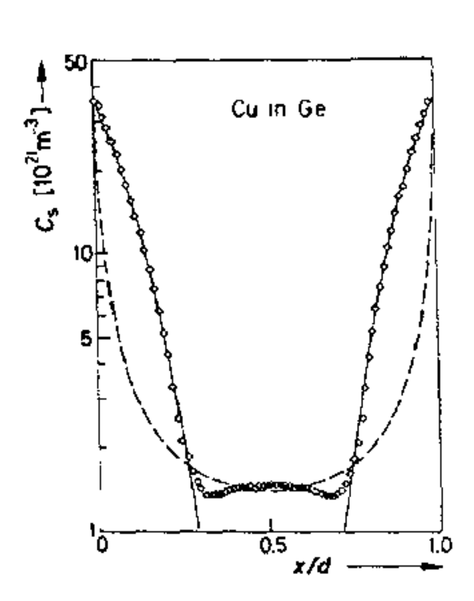


图 5-22　在 878℃下铜在无位错锗片中扩散 15 分钟后的浓度剖面图。实线代表 Frank-Turnbull 机理；短划线代表 kick-out 机理(Stolwijk 等，1985)

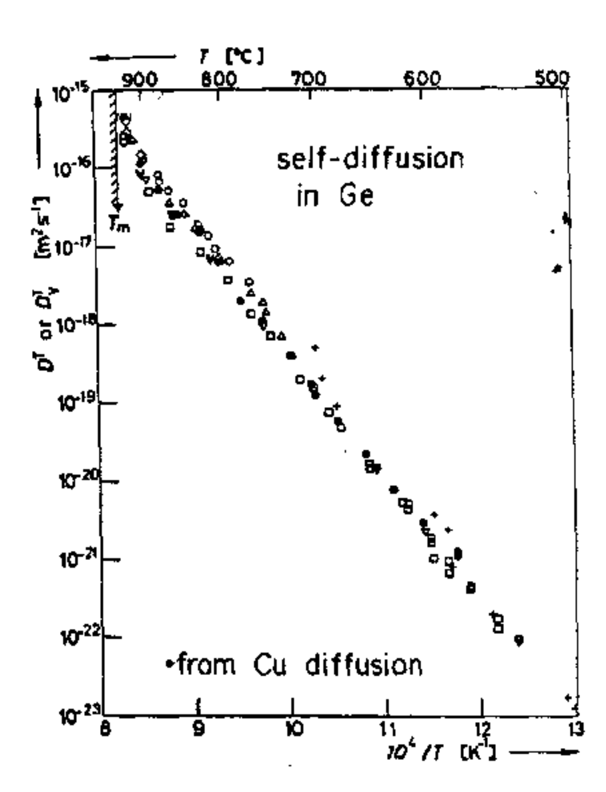


图 5-23　示踪原子的自扩散数据与由铜在 Ge 中扩散所确定的空位贡献 $D_V^T=1/2D_V C_V^{eq}$ 的比较(Stolwijk 等，1985)

5.8　砷化镓中的扩散

5.8.1　概述

砷化镓是最重要的化合物半导体，它的应用遍及高速电子和光电子器件，如发光二极管和激光器。与晶格匹配的砷化铝结合后，砷化镓也成为制造量子阱和超晶格结构的主要材料。虽然已对许多元素在 GaAs 中的扩散进行了研究(Tuck，1988)，但多数的扩散研究是集中在主要的 p 型掺杂剂锌、铍和主要的 n 型掺杂剂硅、硒，以及用于制造半绝缘 GaAs 的铬上。由于锌、铍以及许多其它元素是依照填隙-替代机理进行扩散的，因而这种机理历来在 GaAs 中较在元素晶体中受到重视。如同对待硅和锗的扩散那样，人们长期认为对于砷化镓中的扩散过程，只需考虑空位的作用即可，该观点也体现在对过程模拟程序的设计中(Deal 等，1989)。

直到最近，对砷化镓中的扩散也才只作了少量研究，但随着用分子束外延(MBE)或金属有机化学气相沉积(MOCVD)生长 GaAs/AlAs 型超晶格技术的发展，这方面的研究已成倍增加。高浓度锌扩散进入 GaAs/$Al_xGa_{1-x}As$ 超晶格中，会引起 Ga/Al 互扩散系数的显著增加(Laidig 等，1981)，该观测结果使采用局部无序化超晶格制造横向结构的光电子器件成为可能。由 Laidig 等(1981)观测到的锌导致超晶格无序化示于图 5-24 中。

• p. 231 •

研究结果表明，掺杂剂增强超晶格无序化是一种相当普遍的现象，它既可以由其它 p

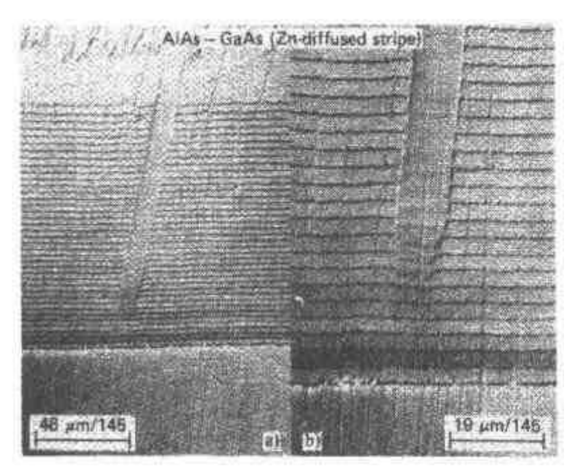


图 5-24　AlAs-GaAs 超晶格晶片的局部浅角度横截面，除 10μm 宽的条形带外，其余表面均覆盖有 Si_3N_4，且在 575℃下扩散 Zn 达 10 分钟。垂直方向上的浅角放大倍数为 145(无水平放大)，并受 Zn 扩散条带取向的一定影响而发生扭转。在 Zn 扩散区，有 40 个周期的超晶格(45Å/150Å周期)组分已变得无序化。(b)部分是(a)部分的放大图(Laidig 等，1981)

型掺杂剂如镁引起，也可以由 n 型掺杂剂如硅、硒和碲引起(Deppe 和 Holonyak，1988)。掺杂剂增强超晶格无序化不仅在技术上具有重要意义，而且也使科学家们能够探明自填隙原子和空位对镓亚晶格中的自扩散过程和掺杂剂扩散过程的影响。这些典型周期为 100 Å 左右的超晶格可以使 Ga/Al 互扩散系数的测量值(结果表明它与镓的自扩散系数接近)比以前用放射性镓示踪原子对体砷化镓中镓的自扩散测量时可能得到的数值低得多。扩散过程对砷压的依从性在 GaAs 的扩散实验中通常被视为是一项令人烦恼的特性，但在这里却有助于确定自填隙原子和空位的作用。

目前看来，需同时考虑镓空位和自填隙原子，才能理解 GaAs 镓亚晶格中的自扩散过程和掺杂剂的扩散过程。它们的相对重要性取决于掺杂情况(“费米能级效应”)和外部砷压。本征点缺陷的非平衡浓度可由掺杂剂的向内扩散，如锌由背面高浓度处的扩散引发，类似于硅中高浓度磷的扩散(5.6.4.3 节)。由于对溶解在砷亚晶格中的原子的扩散机理了解不多，下面我们将重点讨论主要溶解在镓亚晶格中的元素的扩散。GaAs 中扩散数据的汇编一般可在其它地方查到(Kendall，1968；Casey，1973；Tuck，1974，1988；Jacob 和 Müller，1984)。

5.8.2　镓的自扩散和超晶格的无序化

5.8.2.1　本征砷化镓

Goldstein(1961)和 Palfrey 等(1981)用放射性镓示踪原子测量了镓在本征砷化镓中的自扩散系数 $D_{Ga}(n_i)$(图 5-25)。用该法可测得低至 $10^{-19}m^2/s$ 的 $D_{Ga}(n_i)$值。对 $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ 超晶格中 Ga 和 Al 的互扩散系数的测量，使该范围延伸至更低的数值(Chang 和 Koma，1976；Petroff，1977；Fleming 等，1980；Cibert 等，1986；

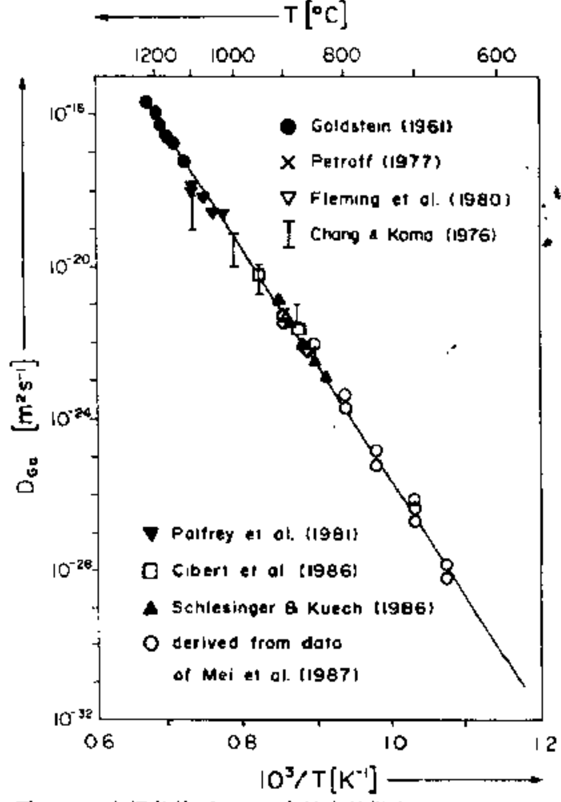


图 5-25　本征条件下 GaAs 中镓自扩散和 GaAs/AlGaAs 超晶格中 Ga/Al 互扩散，以及 D_{Ga}的可用数据[选自 Mei 等(1987)的数据]

Schlesinger 和 Kuech,1986)。这些不同的数值点近似满足由 Tan 和 Gösele(1988)推出的以下关系式:

• p. 232 •

$$D_{Ga}(n_i) \approx 2.9 \times 10^4 \exp(-6\text{eV}/k_B T)\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \tag{5-75}$$

式(5-75)由于未考虑不同砷压对实验结果的影响,因而还不够准确。无论对于高的还是很低的砷压,Ga/Al 互扩散系数均会增加(Furuya 等,Guido 等,1987)。该结果表明,若砷压足够高,则 $D_{Ga}(n_i)$是由镓空位控制的,而当砷压相当低时,$D_{Ga}(n_i)$是由镓自填隙原子控制的(Deppe 和 Holonyak,1988)。当考虑了 Ga 在掺杂的 GaAs/Al_xGa_{1-x}As 超晶格中的扩散后,镓空位和自填隙原子的作用就变得清晰了。

5.8.2.2 掺杂砷化镓

对于镓在掺杂体砷化镓中自扩散的研究还未见报道,但却有大量在 n 型和 p 型 GaAs/AlAs超晶格中 Ga/Al 互扩散的数据。Laidig 等(1981)发现锌的扩散会增强超晶格的无序化,由此促使人们作了这些互扩散实验。已提出一些无序化机理(Van Vechten,1982,1984;Laidig 等,1981,Tatti 等,1989),但所有这些都还不够普遍,不能用于说明其它掺杂剂提高 Ga/Al 互扩散速率的原因。掺杂剂可增强互扩散看来主要归因于以下两个效应(Tan 和 Gösele,1988):

i)带有适当电荷的点缺陷的热平衡浓度是通过掺杂提高的(费米能级效应,见 5.2 节)。在该情况下,对 n 型硅而言,看来只是掺杂剂的存在而不是它的移动才是重要的。补偿掺杂,如用 Si 和 Be,不应使 Ga/Al 的互扩散增强,这与实验结果是一致的(Kawabe 等,1985;Kobayashi 等,1986)。

• p. 233 •

ii)若采用具有高扩散系数和溶解度的掺杂剂,以便使式(5-67)表达的 $D^s C^s_b \gg D^{SD}(n)$成立,则会产生非平衡本征点缺陷。依据点缺陷是否过饱和或未饱和,由费米能级效应引发的无序化可被增强或削弱,非平衡点缺陷对 GaAs 中高浓度锌和铍的扩散起有重要作用。

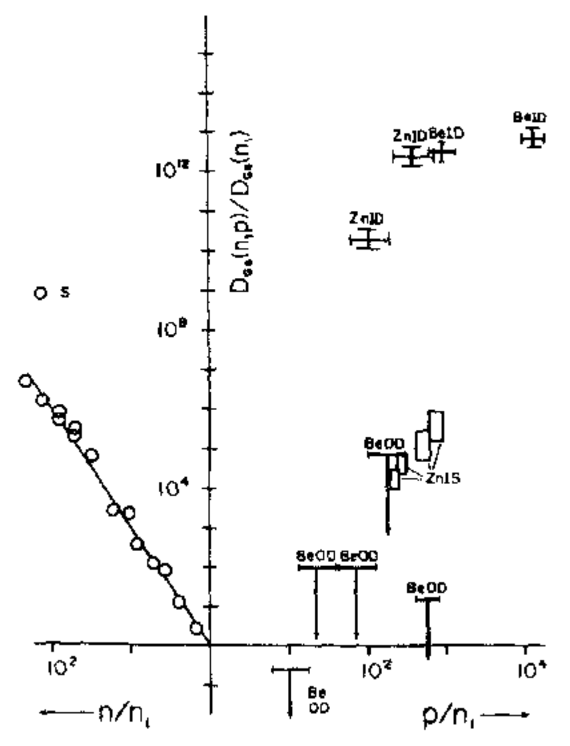


图 5-26 $D_{Ga}(n,p)/D_{Ga}(n_i)$与非本征和本征载流子浓度比之间的关系。左侧掺硅数据选自 Mei 等(1987)。右侧 Zn 的向内扩散(Zn,ID),Be 的向内扩散(Be,ID)、Be 的向外扩散(Be,OD)以及注入型 Zn 源(Zn,IS)的数据选自文献(Tan 和 Gösele,1988)

我们首先讨论在 n 型 GaAs 中,或更确切讲,在掺硅 GaAs 中 Ga/Al 的互扩散,由此可确定晶格中控制镓扩散的本征点缺陷的类型和荷电状态。图 5-26 左侧以归一化形式给出了增强的 Ga/Al 互扩散系数与硅的 n 型掺杂水平之间的函数关系。由 Mei 等(1987)得到的数据可明显显示出对掺杂的

依从性

$$D_{Ga}(n) \propto (n/n_i)^3 \quad (5\text{-}76)$$

这表明有带有三个负电荷的本征点缺陷的介入。基于n型超晶格互扩散系数的压力依从性(Guido 等,1987;Deppe 和 Holonyak,1988),该缺陷应为镓空位 V_{Ga}^{3-},正如 Baraff 和 Schlüter(1986)所预言的那样。由 Mei 等的数据计算得到的 $D_{Ga}(n_i)$值示于图 5-25 中,它们与更高温度下所得数据的外推结果能很好吻合。由此,包括砷压影响在内,可将镓在 n 型 GaAs 中的自扩散系数写为

$$D_{Ga}(n) = D_{V_{Ga}^{3-}}(n_i, P_{As_q}^0)(n/n_i)^3 (P_{As_q}/P_{As_q}^0)^{1/q} \quad (5\text{-}77)$$

其中,$P_{As_q}^0$为适当选择的参考砷压。若砷压足够高,则 $q=4$,且式(5-77)可扩展至本征 GaAs,此时

$$D_{Ga}(n_i) = D_{V_{Ga}^{3-}}(n_i, P_{As_q}^0)(P_{As_q}/P_{As_q}^0)^{1/4} \quad (5\text{-}78)$$

应成立。式(5-78)应与式(5-75)接近,式(5-75)不能用于说明任何特定砷压的影响。

以掺碲 GaAs 为基础的超晶格显示出,Ga/Al 互扩散系数对碲浓度的依从性小于由式(5-76)(Mei 等,1989)所预示的程度。这些结果也许表明,并非所有的碲都是电活性的,且对电子浓度有影响。

• p. 234 •

把以 p 型 GaAs 为基础的超晶格的可用 Ga/Al 互扩散数据作为 Zn 或 Be p 型掺杂浓度的函数,以归一化的形式示于图 5-25 的右侧。这些由不同研究人员(Laidig 等,1981;Lee 和 Laidig,1984;Kawabe 等,1985;Myers 等,1984;Hirayama 等,1985;Ralston 等,1986;Kamaba 等,1987;Zucker 等,1989)得到的数据并未如费米能级效应所预期的那样,显示出一强有力的依从规律,而是分成了两组,一组是具有外部掺杂源的实验数据,显示出很高的增强效应("向内扩散"条件),一组是未观测到增强效应的数据。最近所作实验包括不具备外部掺杂源的已在内部生长掺杂源的情况("向外扩散"条件)。Zucker 等研究了注入锌("注入源")的情况后指出,其增强效应虽可测量得出,但比其在向内扩散条件下测得的结果要小得多。

向内扩散和向外扩散条件下的测试结果相差很大,这是由锌或铍的高浓度扩散所导致的本征点缺陷的非平衡浓度造成的。锌和铍的扩散均是依照填隙-替代机理进行的,这将在下节中作详细讨论。多数研究者历来认为镓空位是依照 Frank-Turnbull 机理或 Longini 机理扩散的(参见式(5-39)),正如这些机理能够用来说明 p 型掺杂剂的扩散那样(Kendall,1968;Casey,1973;Tuck,1988),而这些超晶格无序化结果表明,kick-out 机理(参见式(5-38))适用于这些掺杂剂,且镓的自扩散是由镓的自填隙原子控制的。依照 kick-out 机理,掺杂剂的向内扩散会产生 I_{Ga}的过饱和(与金或磷在硅中的向内扩散情况类似),同时,掺杂剂的扩散以及涉及到镓自填隙原子的镓的自扩散比例也得到相应提高。对于无外部掺杂源的内长掺杂剂,kick-out 机理涉及到 I_{Ga}的消耗,会导致 I_{Ga}的不饱和,同时伴随有掺杂剂扩散的相应减弱(Kendall,1968;Masu 等,1980;Tuck 和 Houghton,1981;Enquist 等,1985;Enquist 等,1988)和涉及到镓自填隙原子的镓自扩散比例的相应降低。超晶格无序化实验结果与 kick-out 机理的预想一致。与此形成对比的是,由 Frank-Turnbull机理推知,在向内扩散条件下,会发生空位的不饱和,而在向外扩散条件下,会发生空位的过饱和,且分别伴随有由空位控制的镓自扩散比例的下降和上升。由于 Frank-

Turnbull 机理的预想与所观测到的超晶格无序化结果产生了直接矛盾，因而可认为：

i) 锌是依照 kick-out 机理进行扩散的，且

ii) p 型砷化镓中镓的自扩散是由镓自填隙原子控制的。

p 型超晶格无序化的压力依从性证实了镓自填隙原子在镓的自扩散中的主导作用(Deppe 等，1988)。增强效应的程度(只限于掺杂剂扩散区)以及 Zucker 等(1989)对注入情况的研究结果均表明，除非平衡点缺陷外还需考虑费米能级效应。I_{Ga}^{k+} 最可能的 k 值为 2 或 3(Zucker 等，1989；Winteler，1971)。

在将 p 型和 n 型掺杂剂分别导致的无序化结果结合起来，并引入根据式(5-61)定义的自填隙原子的过饱和比 s_I，以及一可能类似的空位过饱和比 s_V 后，可将镓的自扩散系数近似表示为

• p. 235 •

$$D_{Ga}(n,p,P_{As_q}) = D_{I^{k+}}(n_i,P^0_{As_q})(p/n_i)^k(P_{As_q}/P^0_{As_q})^{-1/q}(1+s_I) + D_{V^{3-}_{Ga}}(n_i,P^0_{As_q})(n/n_i)^3(P_{As_q}/P^0_{As_q})^{1/q}(1+s_V) \quad (5\text{-}79)$$

式(5-79)描述了所有目前已知的对 GaAs/AlAs 超晶格无序化的效应，但不能排除式(5-79)包含有两个以上项的可能(如一项为 $k=2$，一项为 $k=3$，且可能还有一项为电中性空位)。对于由 Si/As 覆盖层注入的非平衡镓空位(Kavanagh 等，1988)，$s_V>0$。在离子注入中，$s_I>0$ 和 $s_V>0$ 均有可能，且其数值均随时间而变化。在扩散导致的非平衡点缺陷中，根据式(5-13)，位错的存在会在两类亚晶格中建立起本征点缺陷之间的局部平衡。以这种方式，镓亚晶格中 I_{Ga} 的高的过饱和度可引起砷亚晶格中 I_{As} 的不饱和或 V_{As} 的过饱和。

与镓扩散研究形成对比的是，关于 GaAs 中砷扩散的数据极少(Willoughby，1983)。有关砷压对砷扩散影响的唯一实验结果表明，砷空位参与了本征 GaAs 中砷的扩散(Palfrey 等，1981)。对 GaAs/GaP 型超晶格所作的无序化实验表明，砷亚晶格中的本征点缺陷也可以以不同的荷电状态出现。关于"点缺陷对"(如由每个亚晶格中的一个空位组成)在 n 型重掺条件下是否对自扩散具有控制作用的问题，到目前为止还未能给以充分探讨。

5.8.3 砷化镓中的硅扩散

硅是 GaAs 器件中主要的 n 型掺杂剂。硅是一种两性掺杂剂，它主要溶于镓亚晶格中，但在高浓度时，由于它在砷亚晶格中溶解度的增加，也能显示出高度的自补偿。硅扩散对浓度的明显依从性已用不同的机理给以模型化。Greiner 和 Gibbons(1985)认为硅扩散主要是由 Si_{As}-Si_{Ga}对完成的。Kavanagh 等(1988)假定浓度的影响是由 Si/As 型覆盖层产生的随深度变化的空位浓度造成的。最近有人提出硅扩散是由带负电的镓空位控制的，且它对温度明显的依从性实际上是一种费米能级效应(Tan 和 Gösele，1988；Yu 等，1989；Deppe 等，1987，1988)。硅向 n 型掺 Sn 砷化镓中扩散的实验结果证实了费米能级效应，但与"Greiner-Gibbons 对"扩散模型相矛盾。Deppe 等(1988)认为镓空位的荷电状态为－1。Yu 等(1989)则采用带有三个负电荷的镓空位来说明硅的扩散剖面图，这与控制超晶格无序化的物质是一致的(5.8.2 节)。

• p. 236 •

最后我们讨论掺硅 GaAs 中非平衡点缺陷的产生。即使对于高的硅浓度，式(5-67)中由向内扩散过程生成非平衡点缺陷的条件也未能被满足。因此，GaAs 中的硅扩散从根本

上讲应与向内扩散还是向外扩散无关。该观点与实验结果一致。与此形成对比的是，Enquist(1988)报道说，在重掺硅层生长的过程中，锌埋层极度扩散，这表明存在由生长所致的镓自填隙原子的过饱和。该效应在技术上应尽力避免，这是因为它会导致异质结双极晶体管中掺锌或掺铍基区的扩展，由此会降低可获得的最大速度。Deppe(1990)根据有名的在新长成表面区近禁带中部的费米能级钉扎现象，对该效应作了解释。随着生长过程的进行，该区域从近本征状态转化为 n 型，由此导致该区域带电镓空位和自填隙原子浓度的升高。更高浓度的带电空位是热平衡的需要，但镓自填隙原子的浓度是过饱和的，不能持久。这样，在生长过程中，这些自填隙原子流到表面处，同时也流进体内，由此增强了 Zn 或 Be 的扩散。这种由 n 型发射区层生长而导致的基区掺杂剂扩散增强的现象，与硅中的发射区推进效应(5.6.4.3 节)类似，但物理起因却很不相同。

5.8.4 Zn,Be 和 Cr 在 GaAs 中的填隙-替代扩散

锌和铍作为 GaAs 器件中的主要 p 型掺杂剂，在砷化镓以及其它许多 Ⅲ—Ⅴ 族化合物中是依照填隙-替代机理进行扩散的。因为只有 kick out 机理与超晶格无序化实验结果(5.8.2 节)一致，所以我们将以该机理作为讨论的基础。然而，多数文献是依据更早提出的 Frank-Turnbull 机理或 Longini 机理来讨论锌和铍的扩散(Casey,1973；Tuck,1988)。

根据 p 型掺杂剂的 kick-out 机理，在掺杂剂的向内扩散过程中产生自填隙原子的过饱和的条件为

$$D_i C_i^{eq} \gg D_{Ga}^{SD}(p) \tag{5-80}$$

正如 5.5.3 节所讨论的那样。填隙位锌(或铍)的溶解度 C_i^{eq} 将取决于源的情况，例如若锌由气相扩散，则取决于锌的蒸气压。对于锌或铍的表面浓度足够低的情形，式(5-80)的条件不能满足，这样可认为本征点缺陷处于平衡状态。在此条件下，替代位 p 型掺杂剂的有效扩散系数可由式(5-41)给出，当 $m=1$时(单电荷受主)为

$$D_{eff}^{(s)} \propto p^{j+1} \propto C_s^{j+1} \tag{5-81}$$

对于锌，$j=1$(Tuck,1988)，对于 Be，$j=0$ (Deal 和 Robinson,1989)。这种在锌的等浓度实验中(Tuck,1974)证实了的浓度依从关系使图 5-27 中(Cunnell 和 Gooch,1960)锌的扩散剖面图显示出典型的陡峭态势。

图 5-27 锌在不同锌蒸气压下于 1000℃ GaAs 中扩散 10^4min 时锌的浓度剖面图(Cunnell 和 Gooch,1960)

对于更高的表面浓度，当式(5-80)的条件变得更为有效时，会产生 I_{Ga}的过饱和，这样，I_{Ga}向表面进行的向外扩散决定了锌浓度剖面图的形状。图 5-28 示出了由 Winteler(1971)的先行工作给出的这方面典型的例子。近表面处替代位锌原子的有效扩散系数即可由式(5-42)得到，当 $m=1$ 时为

$$D_{eff}^{(I)} = 2[D_I C_I^{eq}(C_s^{eq})/C_s^{eq}](C_s/C_s^{eq})^{k-s} \tag{5-82}$$

其中，$C_{I}^{eq}(C_{S}^{eq})$是带有($k+$)电荷的镓自填隙原子在表面处的热平衡浓度。基于剖面图的分析，Winteler(1971)认为，$k=2$ 和 $k=3$ 的荷正电填隙位镓原子既参与了锌的扩散，也参与了镓的自扩散。对于剖面图的更深部分，式(5-80)的条件不再适用。剖面图的前部再次由式(5-81)中的 $D_{eff}^{(i)}$控制，它与式(5-52)类似，可由越过该剖面而扩展进入体内的镓自填隙原子的过饱和来提高

$$D_{eff}^{front} = D_{eff}^{(i)}(C_{I_{Ga}}/C_{I_{Ga}}^{eq}) \tag{5-83}$$

对于更高的表面浓度，剖面图呈现出一种典型的"弯折和拖尾"结构(图 5-29)，且与高密度位错(Ball 等，1981；Luysberg 等，1989)以及其它缺陷有关，这些缺陷都是由锌扩散导致的 I_{Ga}的过饱和引起的。最突出的缺陷是空隙(Winteler，1971；Luysberg 等，1989)。尾部扩散系数再次由式(5-83)给出。本征点缺陷在两类亚晶格中的聚集过程将在 5.9.2 节中作简短讨论。

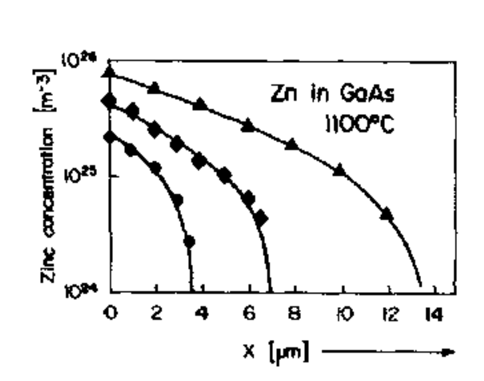


图 5-28 锌在不同锌蒸气压下于 1100℃ GaAs 中扩散 15min 时的锌浓度剖面图(Winteler，1971)

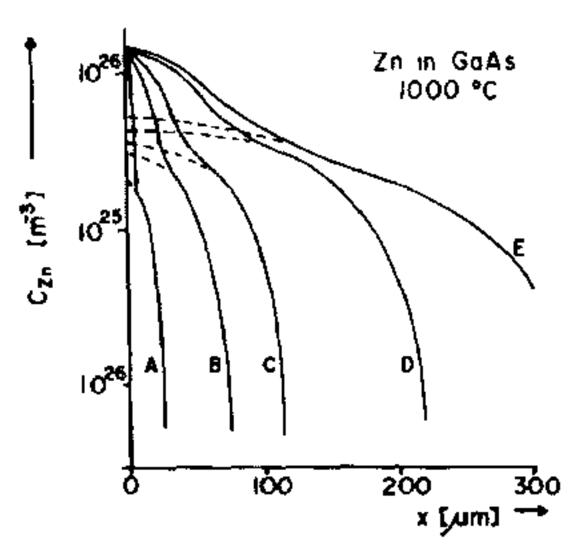


图 5-29 锌在 1000℃ GaAs 中进行时间为 A. 10min，B. 30min，C. 90min，D. 9h，E. 30h 的扩散时，一组放射性示踪原子的剖面图(Tuck 和 Kadhim，1972)

• p. 238 •

当替代位 Zn 或 Be 的浓度足够高，以致于 I_{Ga}在向内扩散过程中会产生过饱和时，对于内部生长成的掺杂剂或取消外部掺杂源的情况，会产生 I_{Ga}的不饱和，如图 5-29 所示。因此，在这些浓度条件下，掺杂剂的向内扩散将比其向外扩散快得多，正如对锌(Kendall，1968；Tuck 和 Houghton，1981，Enquist 等，1988)和铍(Masu 等，1980；Enquist 等，1985)所常观测到的那样。由高表面起始浓度的锌的向内扩散产生的镓自填隙原子的过饱和，可以增强掺锌或铍的埋层中的扩散。该效应类似于硅中的"发射极推进"效应。虽然在工厂实验室中对有关高浓度锌在异质结双极晶体管或激光器 p 型掺杂层中接触扩散的研究广为人知，但在公开文献中只得到一篇报道(Houston 等，1988)。

当铬替代式溶解于镓位时，可充当深能级受主，并可用于制造半绝缘的 GaAs。就空间均匀掺杂情况而论，无需考虑电荷效应，铬的填隙-替代扩散可根据 kick-out 机理[参见式(5-30)]或 Frank-Turnbull 机理[参见式(5-31)]来描述。向内扩散剖面图相当复杂，它

类似于近表面处的 kick-out 机理，以及在材料更深处的补余误差函数型剖面图(Tuck，1988;Deal 和 Stevenson，1988)。向外扩散剖面图的特点是，扩散系数为常数，且其数值较向内扩散时的低得多。Tuck(1988)以及 Deal 和 Stevenson(1988)根据 Frank-Turnbull 机理研究了铬的扩散。不过，要对铬在本征 GaAs 中的扩散行为作出满意解释，似乎还需要考虑镓空位和自填隙原子的共存，C_i^{eq} 和 C_s^{eq} 对外部铬压的依从性，以及镓亚晶格和砷亚晶格中由位错导致的本征点缺陷之间的动力学平衡。铬的向内扩散看来是由式(5-37)的表面区域处浓度依从扩散系数 $D_{eff}^{(I,V)}$，以及式(5-52)的尾部区域处大得多的稳定扩散系数 D_{eff}^{eq} 控制的。GaAs 位错区中铬平台的增加并未达到 C_s^{eq}(这与 Au 在 Si 中的情形相反)，该观测结果可根据由位错攀移导致的砷亚晶格中非平衡点缺陷的累积给以解释，由 $C_s<C_s^{eq}$ 时的式(5-13)推知，该位错攀移会使点缺陷达到局部平衡。在向外扩散条件下，铬压很低，因而扩散系数很小，正如在锌的向外扩散中所观测到的那样，这一较慢的向外扩散看来是由 $D_{eff}^{(I,V)}$ 的稳定空位组分或稳定的 D_{eff}^{eq} 值控制的，当铬的外部蒸气压较低时，D_{eff}^{eq} 小于 $D_{eff}^{(I,V)}$。

5.8.5 与其它Ⅲ—Ⅴ族化合物中扩散的比较

• p. 239 •

砷化镓当然是Ⅲ—Ⅴ族化合物中自扩散和杂质扩散被研究得最广泛的一种。Willoughby(1983)总结了有关Ⅲ—Ⅴ族化合物中自扩散的可用数据。一些化合物中的Ⅲ族和Ⅴ族元素的扩散系数看上去很接近，因而似乎可通过涉及到多种本征点缺陷的共同缺陷机理来解释，虽然对此仍还未有确定的结论。几乎没有实验结果可作为依据，以推断出自扩散过程中本征点缺陷的类型和荷电状态。锌对于其它Ⅲ—Ⅴ族化合物来讲，也是一种重要的 p 型掺杂剂，其扩散行为看来也是由填隙-替代机理控制的。没有信息可用来判断在此情形下，到底是 Frank-Turnbull 机理有效，还是 kick-out 机理起作用。可预见，通过与处理 GaAs 时类似的方式，由掺杂剂扩散导致的超晶格无序化可迅速增进我们对其它Ⅲ—Ⅴ族化合物中扩散机理的理解。最近，Shaw(1988)论述了对Ⅱ—Ⅵ族化合物中扩散机理的认识。

5.9 聚集、沉淀和吸杂

5.9.1 硅中本征点缺陷的聚集

在硅的晶体生长、离子注入以及氧化或氮化之类的表面处理过程中，会产生本征点缺陷的非平衡浓度。与晶体生长有关的非平衡本征点缺陷会发生聚集而产生不同类型的所谓漩涡状缺陷。“A 类漩涡”缺陷由填隙式位错环组成，它是由硅自填隙原子的过饱和造成的。“B 类漩涡”缺陷被认为是 A 类漩涡缺陷的前身，它或许是由自填隙原子和碳原子的三维聚集体构成的(de Kock，1981;Föll 等，1981)。空位的聚集被称为“D 类漩涡”缺陷(Abe 和 Harada，1983)。这些漩涡的聚集取决于生长速率以及沿晶轴的温度梯度。虽然某些人作了一些工作(Voronkov，1982;Tan 和 Gösele，1985)，但对于漩涡缺陷的形成还未能给出一个令人完全满意的定量描述。

下面我们将讨论一简单得多的情形，即(111)面上包含有堆垛层错的位错环的生长和缩小。这类位错环可以是由氧化导致的自填隙原子的聚集形成的，被称为氧化堆垛层错(OSF)。这些堆垛层错或者在表面成核(表面堆垛层错)，或者在体内成核(体堆垛层错)。若将表面处的堆垛层错形状近似为半圆，且其体内的半径为 r_{SF}，则可将它们的生长速率表示为

$$\mathrm{d}r_{SF}/\mathrm{d}t = -\alpha_{eff}[(D_I C_I^{eq} + D_V C_V^{eq})(\gamma_{SF}/k_B T) - D_I C_I^{eq} s_I + D_V C_V^{eq} s_V]A/\Omega \quad (5\text{-}84)$$

式(5-84)中的 α_{eff}是一无量纲因子，可近似为 0.5 左右，γ_{SF}($\approx$0.026eV/atom)代表非本征堆垛层错的能量，$\bar{A}$($\approx 6.38\times10^{-20}\mathrm{m}^2$)为每个原子的堆垛层错面积，$\Omega$($\approx 2.0\times10^{-29}\mathrm{m}^3$)为原子体积。在对式(5-84)求解时，假定 $\gamma_{SF}/k_B T \ll 1$，且环绕堆垛层错的 Frank 部分位错的线张力与堆垛层错的能量比较可忽略不计。第一个条件总能够满足(如 1300K 时 $\gamma_{SF}/k_B T \approx 0.2$)，第二个条件则要求 $r_{SF} \geqslant 1\mu\mathrm{m}$。$s_I$ 和 s_V 分别代表自填隙原子和空位的过饱和比，与式(5-61)的定义类似。

在一惰性环境中，本征点缺陷处于平衡状态($s_I=0, s_V=0$)，则式(5-84)可简化为

$$(\mathrm{d}r_{SF}/\mathrm{d}t)_{in} = -\alpha_{eff}(D_I C_I^{eq} + D_V C_V^{eq})(\gamma_{SF}/k_B T)\bar{A}/\Omega \quad (5\text{-}85)$$

• p. 240 •

这表明堆垛层错呈线性收缩态势，正如实验中所观测到的那样(Fair，1981a；Frank 等，1984)。由$(\mathrm{d}r_{SF}/\mathrm{d}t)_{in}$的测量值可确定非相关自扩散系数 D^{SD}。该结果示于图 5-8。与相同温度下惰性环境中的收缩速率$(\mathrm{d}r_{SF}/\mathrm{d}t)_{in}$结合，可由氧化条件下 OSF 的生长速率$(\mathrm{d}r_{SF}/\mathrm{d}t)_{OX}$推出 s_I 的定量结果为

$$s_I(t) \approx [1 - (\mathrm{d}r_{SF}/\mathrm{d}t)_{OX}/(\mathrm{d}r_{SF}/\mathrm{d}t)_{in}](\gamma_{SF}/k_B T) \quad (5\text{-}86)$$

对于{100}硅面在 1100℃温度附近所进行的干氧化过程，由式(5-86)给出

$$s_I \approx 6.6\times10^{-9} t^{-1/4}\exp(2.52\mathrm{eV}/k_B T) \quad (5\text{-}87)$$

(Antoniadis，1982；Tan 和 Gösele，1982，1985)。时间 t 的数值须以秒为单位给出。对于{111}面，式(5-87)的右侧须乘以数值为 0.6—0.7 的因子(Leroy，1986)。对于湿氧化，该倍乘因子须大于 1。基于式(5-87)而计算出的过饱和比 s_I 看来过高估计 s_I 达 20% 50%。

5.9.2 锌在 GaAs 中扩散时空隙的形成

元素晶体中本征点缺陷的过饱和可通过位错环的成核和生长而被消除，由此可通过位错攀移过程建立起 C_V^{eq}。正如 5.3 节所讨论的那样，化合物半导体中的位错攀移包含两类亚晶格中的点缺陷。由高浓度锌向 GaAs 中的扩散引发的 I_{Ga}的过饱和，在砷空位产生(或 I_{As}消耗)的同时，可通过位错攀移而减小。根据式(5-13)，当点缺陷建立起局部平衡时，位错攀移将停止(Petroff 和 Kimerling，1976；Marioton 等，1989)。因此，单独靠位错攀移一般是不能建立起本征点缺陷的热平衡浓度的。如果经由位错攀移而在砷亚晶格中产生的砷空位发生聚集，且形成空隙，则在两类亚晶格中均可建立起热平衡浓度。这些空隙将会被镓原子(液态)半充满。这些空隙可以对更多的填隙位镓原子起到吸收剂的作用。在填隙式位错环与部分填以镓原子的空隙的联合生长中，可以彻底消除 I_{Ga}的过饱和，从而在两类亚晶格中建立起本征点缺陷的热平衡浓度。这样一类缺陷结构实际上已在用透射电子显微镜对锌扩散 GaAs 所作的研究中观测到(Luysberg 等，1989)。

5.9.3 硅中的沉淀和体积变化

· p. 241 ·

氧和碳是硅中主要的电惰性杂质(Kolbesen 和 Mühlbauer，1982；Kimerling 和 Patel，1985)。氧通常是在 Czochralski 法生长过程中，以填隙位氧原子 O_i 的形式由石英坩埚引入的。在典型工艺温度下，填隙位氧原子的浓度 C_i 比在这些温度下它们的溶解度 C_i^{eq} 要高。因此，存在有热力学驱动力来促使氧发生沉淀。对该沉淀的包括其成核和生长在内的总体描述，可以在许多标准教科书以及本系列中(第 5 卷，第 4 章)查到，在此就不对它们进行讨论了。与熟知的金属中的沉淀现象作对比后发现，氧沉淀的不寻常之处在于，与氧沉淀形成有关的体积变化是与无位错基体材料的存在相关联的。与氧沉淀有关的倍数约为 2 的体积增加，会使基体产生弹性形变。进一步的生长将会受到弹性能增加的限制，除非弹性应变经由塑性变形或本征点缺陷的发射或吸收而被释放掉(图 5-30)。下面我们将讨论后一种情况。在无位错基体中，会导致适当的本征点缺陷的过饱和或不饱和，由此又会反过来影响沉淀的成核和生长动力学。我们首先讨论一种简单情况，即本征点缺陷可以彻底消除弹性应力。在形成 SiO_2 时要求

$$2O_i + (1+\beta)Si \rightleftharpoons SiO_2 + \beta I \tag{5-88}$$

其中，β 约等于 1。假定 SiO_2 核为球形，且忽略空位的影响，则可将产生沉淀的临界半径 r_{crit} 写为(Gösele 和 Tan，1982)

$$r_{crit} = \frac{\sigma\Omega}{2k_B T \ln[(C_i/C_i^{eq})(C_I^{eq}/C_I)^{1/2}]} \tag{5-89}$$

在式(5-89)中，σ 为 SiO_2/Si 的界面能，曾报道过其值为 0.09－0.5J/m²，$\Omega(\approx 2\times10^{-29}\ m^{-3})$为硅晶格中单个硅原子的体积。为求解式(5-89)，可设 $\beta=1$。在沉淀过程中，会产生自填隙原子的过饱和($C_I > C_I^{eq}$)，由此又将提高进一步成核的临界半径。若增加中的 r_{crit} 超过已有沉淀物的半径，它还会引起已有沉淀物的缩小(Ogino，1982；Tan 和 Kung，1986；Rogers 等，1989)。

在经过足够长的时间，并达到足够高的过饱和度后，自填隙原子将会成核而形成填隙式的位错环(通常包含大量的堆垛层错)，这将使自填隙原子的浓度下降至其热平衡值。对于 $C_I = C_I^{eq}$，式(5-89)可化简成临界半径时的标准表达式。Vanhellemont 和 Claeys(1987)给出一临界半径时的表达式，其中，他们不仅考虑了自填隙原子，而且还考虑了空位和弹性应力。

对氧沉淀所作的更详尽的研究表明，它们的形状取决于具体沉淀条件，可以为棒状、片状和准球状等不同的形状。这些不同形状可以由极小化弹性能和点缺陷过饱和之间的平衡来解释(Tiller 等，1986)。氧沉淀的生长受到式(5-72)所给的填隙位氧原子扩散系数 D_i 的限制。Hu(1986)对 SiO_2 薄片的生长动力学进行了理论研究，Wada 等(1983)和 Livingston等(1984)又对此进行了测量。

在碳沉淀过程中，每当一个碳原子沉淀进入到 SiC 中去时，就会引起约一个硅原子大小的体积减小。对于无化合物形成的碳的聚集，也会有同样的体积减小。碳沉淀过程中的这种体积要求恰与氧沉淀过程中的相反，它可通过每沉淀一个碳原子就吸收一个自填隙原子的方式得到满足(图 5-30)。

若碳原子和自填隙原子均如晶体生长过程中的那样呈现为过饱和，则有可能发生共沉淀。B类漩涡缺陷即被认为是以这种方式形成的(Föll 等，1981)。自填隙原子高的过饱和度甚至可以促使浓度低于固溶度的碳原子发生共沉淀。

• p. 242 •

若碳、氧同时存在，则可明显看出，碳和氧以 1∶2 的比例发生的共沉淀将会避免应力以及点缺陷的产生和吸收。Zulehner (1983)、Hahn 等(1986)以及 Sun 等(1990)已观测到碳和氧以这种比例进行的共沉淀。Hahn 等还指出，即使碳和氧的共沉淀达到相当大的数量，硅晶体仍能基本上不产生应力。

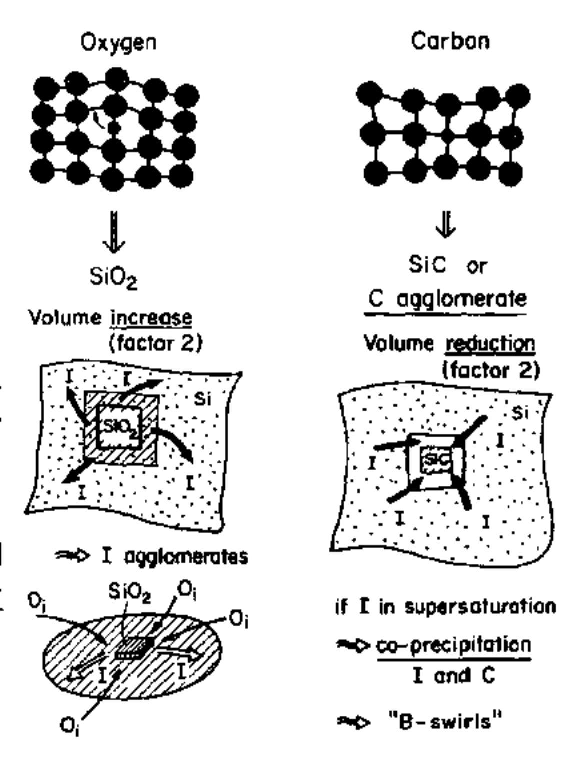


图 5-30 氧沉淀(左)和碳沉淀(右)过程中的体积变化以及硅自填隙原子 I 的各自作用示意图 (Gösele 和 Ast，1983)

5.9.4 吸杂

在加工和处理过程中，硅片表面常被快速扩散的金属杂质沾污。由于高温时金属杂质的溶解度大，因而在高温处理时，金属杂质会进入到硅中(Weber，1983)。依据具体的金属原子种类，它们可以在冷却的过程中停留在溶体内，并显著降低少数载流子的寿命，也可以在靠近晶片表面处的电活性区域以硅化物的形式沉淀出来。在之后的氧化工序中，这些沉淀可作为形成氧化堆垛层错(OSF)的核，而环绕这些 OSFs 的部分位错反过来又可以促进硅化物的进一步沉淀。所有这些都严重恶化了器件的性能(Huff 和 Shimura，1985；Shimura，1989；Kolbesen 和 Strunk，1985；Kolbesen 等，1989)。

就如何消除由金属沾污所致的器件恶化，并改进由此造成的低的成品率，人们已提出了许多想法。理想的方法是要极仔细地处理和加工硅片，使在一开始就尽力避免金属的沾污。尽管该方法在技术上是可行的，但更为普遍的方法(出于成本考虑)是容许一定量的沾污，并采取措施将这些不希望有的金属沾污捕获到不会妨碍器件性能的区域。虽然 Goetzberger和 Shockley(1960)很早就提出了在硅中应用吸杂工艺的想法，那时他们指出硅片的镀镍层可以提高少数载流子的寿命，但只是在最近它才被正式纳入到器件工艺中。

• p. 243 •

人们通常将吸杂工艺区分为本征的和非本征的(Fair 等，1985；Cerofolino 和 Maeda，1988；Shimura，1989)。在非本征吸杂中，金属沉淀的优先成核位置通常在晶片的背面，可通过引入高密度位错实现。这些位错可以用许多方法生成，如机械研磨、喷砂、激光处理或离子注入，另一种可能的方法是提供 n^+ 或 p^+ 的重掺杂表面区域，这样可提高其中的带正电或带负电点缺陷的溶解度。迄今的最好结果是由高浓度磷得到的，它对依照填隙-替代机理而进行扩散的金(Lecrosnier 等，1985)或铂(Falster，1985)等元素的吸收特别有效。

之所以会有这样高的吸杂率，看来与因高浓度磷扩散而注入到硅中的自填隙原子高的过饱和度有关，由此可通过逆向 kick-out 反应

$$A_s + I \rightarrow A_i \tag{5-90}$$

而将处于平衡的替代位杂质原子 A_s 转化为它们能够快速扩散的填隙位原子的形式(Bronner 和 Plummer，1987；Falster，1985)。在杂质主要是以填隙方式溶解的情形下，式(5-90)不再适用，自填隙原子的过饱和效应看来与硅化物的形成过程有关(Ourmazd 和 Schröter，1984)。目前氧化工艺已被纳入含氯气氛的常规工艺中，这也可以被看成是一种非本征吸杂技术。在表面处形成挥发性的金属氯化物和 Si 的氯化物，由此降低了金属沾污量，也阻止了 OSF 的生长。

非本征吸杂技术采用的是晶片的背面，它的明显不足是金属沾污需一直扩散经过整个晶片后，才能从器件区域被移走。本征吸杂则不是这样，它在用 Czochralski 法生长的含氧硅片中引入了氧的沉淀。在接近器件表面的电活性区域会留下一个"无沉淀区"或"洁净区"(Tan 等，1977；Rozgonyi 和 Pearce，1978；Fair 等，1985)。在温度适当高的工序中，靠近表面洁净区的氧沉淀被填隙位氧原子向表面的外扩散所阻止。与氧沉淀有关的高密度位错看来与本征吸杂效率密切相关。也有人认为，氧沉淀过程中产生的自填隙原子可起到重要作用(Bronner 和 Plummer，1987；Ourmazd 和 Schröter，1984)。本征吸杂是目前集成电路工艺中所采用的标准吸杂技术。它也是"缺陷工程"的最好例证之一，在该工程中，对缺陷反应的适当理解有助于将这些反应改造为有益于器件加工的反应(也可见第 11 章)。

5.10 参 考 文 献

Abe, T., Harada, H. (1983), in: *Defects in Semiconductors II:* Mahajan, S., Corbetts, J. W. (Eds.). New York: North-Holland, pp. 1–17.

Antoniadis, D. A. (1982), *J. Electrochem. Soc. 129,* 1093–1097.

Antoniadis, D. A. (1983), in: *Process and Device Simulation for MOS-VLSI Circuits:* Antognetti, P., Antoniadis, D. A., Dutton, R. W., Oldham, W. G. (Eds.). Boston: Martinus Nijhoff, pp. 1–47.

Antoniadis, D. A. (1985), in: *VLSI Electronics, Vol. 12:* Einspruch, N. G., Huff, H. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 271–300.

Antoniadis, D. A., Moskowitz, I. (1982), *J. Appl. Phys. 53,* 6788–6796.

Arthur, J. R. (1967), *J. Phys. Chem. Solids 28,* 2257–2267.

Ball, R. K., Hutchinson, P. W., Dobson, P. S. (1981), *Phil. Mag. 43,* 1299–1314.

Baraff, G. A., Schlüter, M. (1986), *Phys. Rev. Lett. 55,* 1327–1330.

Boit, C., Lau, F., Sittig, R. (1990), *Appl. Phys. A* 50, 197–205.

Borg, R. J., Dienes, G. J. (1988), *An Introduction to Solid State Diffusion.* San Diego: Academic Press.

Bourgoin, J. (1985), in: *Proc. 13th Int. Conf. Defects in Semiconductors:* Kimerling, L. C., Parsey, J. M. Jr. (Eds.). Warrendale: Metall. Soc. of AIME, pp. 167–171.

Bourret, A. (1985), in: *Proc. 13th Int. Conf. Defects in Semiconductors:* Kimerling, L. C., Parsey, J. M. Jr. (Eds.). Warrendale: Metall. Soc. of AIME, pp. 129–146.

Bronner, G. B., Plummer, J. D. (1985), *Appl. Phys. Lett. 46,* 510–512.

Bronner, G. B., Plummer, J. D. (1987), *J. Appl. Phys. 61,* 5286–5298.

Car, R., Kelly, P. J., Oshiyama, A., Pantelides, S. (1985), *Phys. Rev. Lett. 54,* 360–363.

Carslaw, H. S., Jaeger, J. C. (1959), *Conduction of Heat in Solids.* Oxford: Oxford Univ. Press.

Casey, H. C. (1973), in: *Atomic Diffusion in Semiconductors:* Shaw, D. (Ed.). New York: Plenum Press, pp. 351–429.

Casey, H. C., Pearson, G. L. (1975), in: *Point Defects in Solids, Vol. 2:* Crawford, J. H. Jr., Slifkin, L. M. (Eds.). New York: Plenum, pp. 163–253.

Celler, G. K., Trimble, L. E. (1988), *Appl. Phys. Lett. 53,* 2492–2494.

Cerofolino, G. F., Meda, L. (1988), *Int. Rev. Phys. Chem. 7,* 123–171.

Chang, L. L., Koma, A. (1976), *Appl. Phys. Lett. 29,* 138–141.

Cibert, J., Petroff, P. M., Werder, D. J., Pearton, S. J., Gossard, A. C., English, J. H. (1986), *Appl. Phys. Lett. 49,* 223–225.

Claeys, C. L., DeClerck, G. J., van Overstraeten, P. J. (1978), *Rév. Phys. Appliquée 13,* 797–801.

Cowern, N. E. B. (1988), *J. Apply. Phys. 64,* 4484–4490.

Crank, J. (1957), *The Mathematics of Diffusion.* London: Oxford Univ. Press.

Cunnel, F. A., Gooch, C. H. (1960), *Phys. Chem. Sol. 15,* 127–133.

Deal, M. D., Robinson, H. G. (1989), *Appl. Phys. Lett. 55,* 1990–1992.

Deal, M. D., Stevenson, D. A. (1988), *J. Appl. Phys. 59,* 2398–2407.

Deal, M. D., Hansen, S. E., Sigmon, T. W. (1989), *IEEE Trans. CAD 9,* 939–951.

de Kock, A. J. R. (1981), in: *Defects in Semiconductors:* Naryan, J., Tan, T. Y. (Eds.). New York: North Holland, pp. 309–316.

Demond, F. J., Kalbitzer, S., Mannsperger, H., Damjantschitsch, H. (1983), *Appl. Phys. Lett. 93 A,* 503–505.

Deppe, D. G. (1990), *Appl. Phys. Lett. 56,* 370–372.

Deppe, D. G., Holonyak, N. (1988), *J. Appl. Phys. 64,* R93–R113.

Deppe, D. G., Holonyak, N., Baker, J. E. (1987), *Appl. Phys. Lett. 52,* 129–131.

Enquist, P. (1988), *J. Cryst. Growth 93,* 637–645.

Enquist, P., Hutchby, J. H., Lyon, T. J. (1988), *J. Appl. Phys. 63,* 4485–4493.

Enquist, P., Wicks, G. W., Eastman, L. F., Hitzman, C. (1985), *J. Appl. Phys. 58,* 4130–4134.

Fahey, P., Griffin, P. B., Plummer, J. D. (1989 a), *Rev. Mod. Phys. 61,* 289–384.

Fahey, P., Iyer, S. S., Scilla, G. J. (1989 b), *Appl. Phys. Lett. 54,* 843–845.

Fair, R. B. (1981 a), *J. Electrochem. Soc. 128,* 1360–1368.

Fair, R. B. (1981 b), in: *Impurity Doping Processes in Silicon:* Wang, F. F. Y. (Ed.). New York: North-Holland, pp. 315–442.

Fair, R. B. (1989), *Advances in Chemistry Series, Vol. 221,* 265–323.

Fair, R. B., Tsai, J. C. C. (1977), *J. Electrochem. Soc. 124,* 1107–1118.

Fair, R. B., Pearce, C. W., Washburn, J. (Eds.) (1985), *Impurity Diffusion and Gettering in Silicon.* Pittsburgh: Mat. Res. Soc.

Fairfield, J. M., Masters, B. J. (1967), *J. Appl. Phys. 38,* 3148–3154.

Falster, R. J. (1985), *Appl. Phys. Lett. 46,* 737–739.

Fichtner, W. (1985), in: *Appl. Solid State Science, Suppl. 2, Part C:* Kahng, D. (Ed.). New York: Academic Press, pp. 119–336.

Fleming, R. M., McWhan, D. B., Gossard, A. C., Weigmann, W., Logan, R. A. (1980), *J. Appl. Phys. 51,* 357–363.

Föll, H., Gösele, U., Kolbesen, B. O. (1981), *J. Cryst. Growth 52,* 907–916.

Francis. R., Dobson, P. S. (1979), *J. Appl. Phys. 50,* 280–284.

Frank, F. C., Turnbull, D. (1956), *Phys. Rev. 104,* 617–618.

Frank, W., Gösele, U., Mehrer, H., Seeger, A. (1984), in: *Diffusion in Crystalline Solids:* Murch, G. E., Nowick, A. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 31–142.

Furuya, A., Wada, O., Takamori, A., Hashimoto, H. (1987), *Jpn. J. Appl. Phys. 26,* L926–L928.

Ghandi, S. K. (1983), *VLSI Fabrication Principles.* New York: John Wiley & Sons, pp. 111–212.

Gilles, D., Schröter, W., Bergholz, W. (1990), *Phys. Rev. B. 43,* 6510–6519.

Goetzberger, A., Shockley, W. (1960), *J. Appl. Phys. 31,* 1821–1824.

Goldstein, B. (1961), *Phys. Rev. 121,* 1305–1311.

Gösele, U. (1988), *Ann. Rev. Mat. Science 18,* 257–282.

Gösele, U. (1989), in: *Microelectronic Materials and Processes:* Levy, R. A. (Ed.). Dordrecht: Kluwer Academic, pp. 588–634.

Gösele, U., Ast, D. G. (1983), *Energy Solar Technical Information Letter.* Office of Scientific and Techn. Inf.: U.S. Department of Energy, No. DOE/JPL/956046-83/9 (DE40009494).

Gösele, U., Morehead, F. (1981), *J. Appl. Phys. 54,* 4617–4619.

Gösele, U., Tan, T. Y. (1982), *Appl. Phys. A 28,* 79–92.

Gösele, U., Frank, W., Seeger, A. (1980), *Appl. Phys. 23,* 361–368.

Goshtagore, R. N. (1966), *Phys. Rev. Lett. 16,* 890–892.

Greiner, M. E., Gibbons, J. F. (1985), *J. Appl. Phys. 57,* 5181–5187.

Griffin, P. B., Plummer, J. D. (1986), *Tech. Digest Int. Electron. Device Meeting.* New York: IEEE, pp. 522–525.

Guido, L. J., Holonyak, Jr., N., Hsieh, K. C., Kalisiki, R. W., Plano, W. E., Burtham, P. D., Thornton, R. L., Epler, J. E., Paoli, T. L. (1987), *J. Appl. Phys. 61,* 1372–1379.

Hahn, S., Arst, M., Ritz, K. N., Shatas, S., Stein, H. J., Rek, Z. U., Tiller, W. A. (1986), *J. Appl. Phys. 64,* 849–855.

Hauber, J., Frank, W., Stolwijk, N. A. (1989), *Mat. Science Forum 38–41,* 707–712.

Hauber, J., Stolwijk, N. A., Tapfer, L., Mehrer, H., Frank, W. (1986), *J. Phys. C 19,* 5817–5836.

Hettich, G., Mehrer, H., Maier, K. (1979), *Inst. Phys. Conf. Sen. 46,* 500–507.

Hirayama, Y., Susuki, Y., Oleamoto, H. (1985), *Jpn. J. Appl. Phys. 24,* 1498–1502.

Hirvonen, J., Antilla, A. (1979), *Appl. Phys. Lett. 35,* 703–705.

Ho, Ch. P., Plummer, J. D., Hansen, S. E., Dutton, R. W. (1983), *IEEE Trans. Electron Devices ED-30,* 1438–1462.

Houston, P. A., Shephard, F. R., SpringThorpe, A. J., Mandeville, P., Margittai, A. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52,* 1219–1221.

Hu, S. M. (1973), in: *Atomic Diffusion in Semiconductors:* Shaw, D. (Ed.). New York: Plenum, pp. 217–350.

Hu, S. M. (1974), *J. Appl. Phys. 45,* 1567–1573.

Hu, S. M. (1986), *Appl. Phys. Lett. 48,* 115–117.

Hu, S. M. (1987), *Appl. Phys. Lett. 51,* 308–310.

Huff, H. R., Shimura, F. (1985), *Solid State Technol. 3,* 103–118.

Huntley, F. A., Willoughby, A. F. W. (1973), *Phil. Mag. 28,* 1319–1340.

Itoh, T., Abe, T. (1988), *Appl. Phys. Lett. 53,* 39–41.

Jacob, H., Müller, G. (1984), in: *Landolt-Börnstein, Vol. III, 17d:* Madelung, O., Schulz, M., Weiss, H. (Eds.). New York: Springer, pp. 12–34.

Kaiser, W., Frisch, H. L., Reiss, H. (1958), *Phys. Rev. 112,* 1546–1554.

Kalejs, I. P., Rajendran, S. (1990), *Appl. Phys. Lett. 55,* 2763–2765.

Kalinowski, L., Seguin, R. (1980), *Appl. Phys. Lett. 35,* 171–173.

Kamaba, N., Koboyashi, K., Endo, K., Sasudi, T., Misu, A. (1987), *Jpn. J. Appl. Phys. 26,* 1092–1096.

Kavanagh, K. L., Magee, C. W., Sheets, J., Mayer, J. W. (1988), *J. Appl. Phys. 64,* 1845–1854.

Kawabe, M., Shimizu, N., Hasegawa, F., Nannidi, Y. (1985), *Appl. Phys. Lett. 46,* 849–850.

Kendall, D. L. (1968), in: *Semiconductors and Semimetals, Vol. 4:* Willardson, R. K., Beer, A. C. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 163–259.

Kimerling, L. C., Patel, J. R. (1985), in: *VLSI Electronics, Vol. 12:* Einspruch, N. G., Huff, H. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 223–267.

Kitagawa, H., Hishimoto, K., Yoshida, M. (1982), *Jpn. J. Appl. Phys. 21,* 446–453.

Kobayashi, J., Nakajima, M., Fukunagon, T., Takamori, T., Ishida, K., Nakashima, H., Ishida, K. (1986), *Jpn. J. Appl. Phys. 25,* L736–L738.

Kolbesen, B. O., Mühlbauer, A. (1982), *Solid-State Electron. 25,* 759–775.

Kolbesen, B. O., Strunk, H. (1985), in: *VLSI Electronics, Vol. 12:* Einspruch, N. G., Huff, H. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 144–222.

Kolbesen, B. O., Bergholz, W., Wendt, H. (1989), *Materials Science Forum* 1–12, 38–41.

Kröger, F. A. (1973, 1974), *The Chemistry of Imperfect Crystals.* Amsterdam: North-Holland.

Kump, M. R., Dutton, R. (1988), *IEEE Trans. Comp.-Aided Design 7,* 191–204.

Ladd, L. A., Kalejs, J. P. (1986), in: *Oxygen, Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Crystalline Silicon:* Mikkelsen, Jr. J. C., Pearton, S. J., Corbett, J. W., Pennycook, S. J. (Eds.). Pittsburgh: Mat. Res. Soc., pp. 445–450.

Laidig, W. D., Holonyak, Jr., H., Camras, M. D., Hess, K., Coleman, J. J., Dapkus, P. D., Bardeen, J. (1981), *Appl. Phys. Lett. 38,* 776–778.

Langheinrich, W. (1984), in: *Landolt-Börnstein, Vol. III, 17c:* Madelung, O., Schulz, M., Weiss, H. (Eds.). New York: Springer, pp. 118–149.

Lee, J. W., Laidig, W. D. (1984), *J. Electron. Mater. 13,* 147–165.

Lecrosnier, D., Paugam, J., Pelous, G., Richou, F., Salvi, M. (1985), *J. Appl. Phys. 52,* 5090–5097.

Leroy, B. (1986), in: *Instabilities in Silicon Devices:*

Barbottin, G., Vapaille, A. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 155–210.
Livingston, F. M., Messoloras, S., Newman, R. C., Pike, B. C., Stewart, R. J., Binns, M. J., Brown, W. P., Wilkes, J. G. (1984), *J. Phys. C. Solid State Phys. 17,* 6253–6276.
Longini, R. L. (1962), *Solid-State Electronics 5,* 127–130.
Luysberg, M., Jäger, W., Urban, K., Perret, M., Stolwijk, N., Mehrer, H. (1989), *Proc. 6th Oxford Conf. Microsc. Semicod. Mat.* Oxford: Inst. Phys. Conf. Ser. 100, pp. 309–415.
Mantovani, S., Nava, F., Nobili, C., Ottaviani, G. (1986), *Phys. Rev. B33,* 5536–5544.
Marioton, B. P. R., Gösele, U. (1989), *Jpn. J. Appl. Phys. 28,* 1274–1275.
Marioton, B. P. R., Tan, T. Y., Gösele, U. (1989), *Appl. Phys. Lett. 54,* 849–851.
Masu, K., Konagai, M., Takahoshi, V. (1980), *Appl. Phys. Lett. 37,* 182–184.
Mathiot, D., Pfister, J. C. (1984), *J. Appl. Phys. 55,* 3518–3535.
Mayer, J. J., Mehrer, H., Maier, K. (1977), *Inst. Phys. Conf. Ser. 31,* 186–193.
Mei, P., Schwartz, S. A., Venkatesan, T., Schwartz, C. L., Colas, E. (1989), *J. Appl. Phys. 65,* 2165–2167.
Mei, P., Yoon, H. W., Venkatesan, T., Schwarz, S. A., Harbison, J. B. (1987), *Appl. Phys. Lett. 50,* 1823–1825.
Mikkelsen, Jr., J. C. (1986), in: *Oxygen, Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Crystalline Silicon:* Mikkelsen, Jr., J. C., Pearton, S. J., Corbett, J. W., Pennycook, S. J. (Eds.). Pittsburgh: North-Holland, pp. 19–30.
Mizuo, S., Higuchi, H. (1983), *J. Electrochem. Soc. 130,* 1942–1947.
Morehead, F. (1988), in: *Defects in Electronic Materials:* Stavola, M., Pearton, S. J., Davies, G. (Eds.). Pittsburgh: Mat. Res. Soc., pp. 99–103.
Morehead, F. F., Lever, R. F. (1986), *Appl. Phys. Lett. 48,* 151–153.
Morehead, F., Stolwijk, N. A., Meyberg, W., Gösele, U. (1983), *Appl. Phys. Lett. 42,* 690–692.
Morooka, M., Yoshida, M. (1989), *Jpn. J. Appl. Phys. 28,* 457–463.
Myers, D. R., Biefeld, R. M., Fritz, I. J., Piccaux, S. T., Zipperian, T. E. (1984), *Appl. Phys. Lett. 44,* 1052–1054.
Newman, R. C (1985), *J. Phys. C18,* L967–L972.
Newman, R. C., Wakefield, J. (1961), *J. Phys. & Chem. Solids 19,* 230–234.
Nichols, C., Van de Walle, C. G., Pantelides, S. T. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62,* 1049–1052.
Nishi, K., Antoniadis, D. A. (1986), *J. Appl. Phys. 59,* 1117–1124.
Ogino, M. (1982), *Appl. Phys. Lett. 41,* 847–849.
Orlowski, M. (1988), *Appl. Phys. Lett. 53,* 1323–1325.
Ourmazd, A., Schröter, W. (1984), *Appl. Phys. Lett. 45,* 781–783.
Palfrey, H. D., Brown, M., Willoughby, A. F. W. (1981), *J. Electrochem. Soc. 128,* 2224–2228.
Pandey, K. C. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57,* 2287–2290.
Peart, R. F. (1966), *Phys. Stat. Sol. 15,* K119–K122.
Pearton, S. J., Corbett, J. W., Shi, T. S. (1987), *Appl. Phys. A43,* 153–195.
Perret, M., Stolwijk, N. S., Cohausz, L. (1989), *J. Phys. Cond. Mater. 1,* 6347–6362.
Petroff, P. M. (1977), *J. Vac. Sci. Technol. 14,* 973–978.
Petroff, P. M., Kimerling, L. C. (1976), *Appl. Phys. Lett. 29,* 461–463.
Ralston, J., Wicks, G. W., Eastman, L. F., Deooman, B. C., Carter, C. B. (1986), *J. Appl. Phys. 59,* 120–123.
Rogers, N. B., Massond, H. Z., Fair, R. B., Gösele, U., Tan, T. Y., Rozgonyi, G. (1989), *J. Appl. Phys. 65,* 4215–4219.
Rollert, F., Stolwijk, N. A., Mehrer, H. (1989), *Materials Science Forum 38–41,* 753–758.
Rozgonyi, G. A., Pearce, C. W. (1978), *Appl. Phys. Lett. 32,* 747–749.
Schlesinger, T. E., Kuech, T. (1986), *Appl. Phys. Lett. 49,* 519–521.
Seeger, A., Chick, C. P. (1968), *Phys. Stat. Sol. 29,* 455–542.
Seeger, A., Föll, H., Frank, W. (1977), in: *Radiation Effects in Semiconductors 1976:* Urli, N. B., Corbett, J. W. (Eds.). Bristol: Inst. Physics, pp. 12–29.
Shaw, D. (1973) (Ed.), *Atomic Diffusion in Semiconductors.* New York: Plenum Press.
Shaw, D. (1975), *Phys. Stat. Sol. B72,* 11–39.
Shaw, D. (1988), *J. Cryst. Growth 86,* 778–796.
Shimura, F. (1989), *Semiconductor Silicon Crystal Technology.* New York: Academic Press.
Shockley, W., Moll, J. L. (1960), *Phys. Rev. 119,* 1480–1482.
Stolwijk, N. A., Frank, W., Hölzl, J., Pearton, S. J., Haller, E. E. (1985), *J. Appl. Phys. 57,* 5211–5219.
Stolwijk, N. A., Perret, M., Mehrer, H. (1988), *Defect and Diffusion Forum 59,* 79–88.
Stolwijk, N. A., Schuster, B., Hölzl, J., Mehrer, H., Frank, W. (1983), *Physica 115 B,* 335–340.
Stolwijk, N. A., Schuster, B., Hölzl, J. (1984), *Appl. Phys. A33,* 133–140.
Strunk, H., Gösele, U., Kolbesen, B. O. (1979), *Appl. Phys. Lett. 34,* 530–532.
Sun, O., Yao, K. H., Lagowski, J., Gatos, H. C. (1990), *J. Appl. Phys. 67,* 4313–4319.
Sze, S. M. (1985), *Semiconductor Devices, Physics and Technology.* New York: John Wiley & Sons, pp. 381–427.
Tan, T. Y., Ginsberg, B. J. (1983), *Appl. Phys. Lett. 42,* 448–450.
Tan, T. Y., Gösele, U. (1982), *Appl. Phys. Lett. 40,* 616–619.
Tan, T. Y., Gösele, U. (1985), *Appl. Phys. A37,* 1–17.
Tan, T. Y., Gösele, U. (1988), *Mat. Science and Eng. B1,* 47–65.
Tan, T. Y., Kung, C. Y. (1986), *J. Appl. Phys. 59,* 917–931.
Tan, T. Y., Gardner, E. E., Tice, W. K. (1977), *Appl.*

Phys. Lett. 30, 175–176.
Taniguchi, K., Antoniadis, D. A., Matsushita, Y. (1983), *Appl. Phys. Lett. 42,* 961–963.
Tatti, S. R., Mitra, S., Stark, J. P. (1989), *J. Appl. Phys. 65,* 2547–2549.
Taylor, W., Marioton, B. P. R., Tan, T. Y., Gösele, U. (1989), *Rad. Eff. and Defects in Solids 111 u. 112,* 131–150.
Teh, T. H., Hu, S. M., Kastl, R. H. (1968), *J. Appl. Phys. 39,* 4266–4270.
Tiller, W. A., Hahn, S., Ponce, F. A. (1986), *J. Appl. Phys. 59,* 3255–3266.
Tipping, A. D., Newman, R. C. (1987), *Semicond. Sci. Technol. 2,* 315–317.
Tsai, J. C. C. (1983), in: *VLSI Technology:* Sze, S. M. (Ed.). New York: McGraw-Hill, pp. 169–218.
Tuck, B. (1974), *Introduction to Diffusion in Semiconductors.* Stevenage: Peter Peregrinus.
Tuck, B. (1988), *Atomic Diffusion in III–V Semiconductors.* Bristol: Adam Hilger.
Tuck, B., Houghton, A. J. N. (1981), *J. Phys. D14,* 2147–2152.
Tuck, B., Kadhim, M. A. H. (1972), *J. Mater. Science 7,* 585–591.
Vanhellemont, J., Claeys, C. (1987), *J. Appl. Phys. 62,* 3960–3967.
Van Vechten, J. A. (1980), in: *Handbook of Semiconductors, Vol. 3:* Moss, T. S. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, pp. 1–111.
Van Vechten, J. A. (1982), *J. Appl. Phys. 53,* 7082–7084.
Van Vechten, J. A. (1984), *J. Vac. Sci. Technol. B2,* 569–572.
Van Vechten, J. A., Schmid, U., Myers, N. C. (1990), *Proc. Int. Conf. Science Technol. Defect Control in Semicond., Sept. 1989, Yokohama:* Sumino, K. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, pp. 41–52.
Van Wieringen, A., Warmoltz, N. (1956), *Physica 22,* 849 865.
Voronkov, V. V. (1982), *J. Cryst. Growth 59,* 625–643.
Wada, K., Inone, N., Osaha, J. (1983), in: *Defects in Semiconductors II:* Mahajan, S., Corbett, J. W. (Eds.). New York: North-Holland, pp. 125–139.
Watkins, G. (1975), in: *Lattice Defects in Semiconductors 1974, Inst. of Phys. Conf. Sec. 23:* Huntley, I. A. (Ed.). London: Inst. Phys., pp. 1–22.
Watkins, G. C., Brower, K. L. (1976), *Phys. Rev. Lett. 36,* 1329–1332.
Weber, E. R. (1983), *Appl. Phys. A30,* 1–22.
Weisberg, L. R., Blanc, J. (1963), *Phys. Rev. 131,* 1548–1552.
Willoughby, A. F. W. (1981), in: *Impurity Doping Process in Silicon:* Wang, F. F. Y. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, pp. 1–53.
Willoughby, A. F. W. (1983), in: *Defects in Semiconductors:* Mahajan, S., Corbett, J. W. (Eds.). New York: North-Holland, pp. 237–252.
Wilcox, W. R., LaChapelle, T. J., Forbes, D. H. (1964), *J. Electrochem. Soc. 111,* 1377–1380.
Winteler, H. R. (1971), *Helv. Phys. Acta 44,* 451–486.
Yoshida, M. (1983), *Jpn. J. Appl. Phys. 22,* 1404–1413.
Yoshida, M., Arai, E., Nakamura, H., Terunuma, Y. (1974), *J. Appl. Phys. 45,* 1498 1506.
Yu, S., Gösele, U., Tan, T. Y. (1989), *J. Appl. Phys. 66,* 2952 2961.
Zucker, E. P., Hasimoto, A., Fukunaga, T., Watanabe, N. (1989), *Appl. Phys. Lett. 54,* 564–566.
Zulehner, H. W. (1983), in: *Aggregation Phenomena of Point Defects in Silicon:* Sirte, E., Goorissen, J., Wagner, P. (Eds.). Penningtan: Electrochem. Soc., pp. 89–110.

6 位　　错

Helmut Alexander
II. Physikalisches Institut der Universität Köln, Köln, Federal Republic of Germany
Helmar Teicher
Institut für Metallphysik der Universität Göttingen, Göttingen, Federal Republic of Germany
（吴　杰 译　莫培根　淡惠祖 校）

目录

符号与缩语表

a	晶格常数
$\boldsymbol{b}$,b	伯格斯矢量,伯格斯模量
D_k	弯曲扩散率
D_n,D_{nn}	沿位错线最近邻和次近邻空位间偶极子—偶极子间相互作用
d,d'	交叉滑移面和基本滑移面上的分解宽度
E_C,E_V	导带边和价带边
E_c	临界活化能
E_{DK}^*	临界双弯曲的形成能
E_d	弱阻挡的能量高度
E_{db}	悬挂键能量
E_F	费米能量
E^f	形成能
E_0	位错能级
e	电子电荷
e^-	电子
e^*	有效电荷
F_t	滑移力
F_n	Peach-Koehler 力的法向分量
f	有关滑移力差异和切应力的几何因子
J,$\bar{J}$	成核率和有效成核率
k	玻尔兹曼常量
k_1	分布系数
m	位错速度的应力指数
N_A,N_D	受主密度,施主密度
Q	位错速度的激活能
Q_0	1MPa 切应力下位错速度的激活能
Q'	激活焓
q	电荷

R_c	临界半径
R_t	摩擦应力
R^*	摩擦应力比
S^*	临界长度
T	温度
T_m	绝对熔化温度
T_1	自旋晶格弛豫时间
t_c	临界厚度
t_1, t_p	脉冲长度,间隔长度
t_i^*, t_p^*	临界脉冲长度,临界间隔长度
$\bar{t}_{DK}$	双弯曲的平均寿命
U	较低屈服应力的活化能
U	原子内库仑积分
U_k	激活焓
$v_k, \overline{v_k}$	弯曲速度,弯曲平均速度
W	激活焓
W_C	激活能
W_m	迁移能
γ	层错能
δ	晶格失配
$\varepsilon, \varepsilon_0$	相对和真空介电常数
$\dot{\varepsilon}$	应变率
ε_{pl}	塑性应变
$\dot{\varepsilon}_{pl}$	塑性应变率
μ	切变模量
μ_1	迁移率
ν_D	德拜频率
ν_0	弯曲尝试频率
σ_y	所加压缩应力
σ_{el}	剩余应力
τ	切应力
τ_c	阈值应力
τ_{el}	*CRSS* 的屈服应力
φ_c	位错核中的能带弯曲能
$\varphi(r)$	屏蔽位错的库仑势能
AD	反位缺陷
CL	阴极发光
CRSS	临界解体切应力

CS	缩颈
CZ	直拉法
DK	双弯曲
DLTS	深能级瞬态谱
EBIC	电子束致电流
EDSR	电偶极子自旋共振
EPR	电子顺磁共振
FZ	悬浮区熔生长
HFS	超精细结构
HREM	高分辨率电子显微镜
L	发光
LCAO	原子轨道函数的线性组合
LEC	液封直拉法
MWC	微波电导率
PD	点缺陷
PPE	光范性效应
RD	重组缺陷
REDG	辐射增强位错滑移
SEM	扫描电子显微镜
SF	堆垛层错
SI	自间隙
TSCAP	热激励电容
V	空位

• p. 254 •

6.1 引　　言

“半导体中的位错”这个题目初看起来似乎已研究得很清楚，然而，由于这些材料中的位错是在高温下产生的，它们的产生总是与晶体中的点缺陷（本征和非本征）的数目和分布的变化相联系。因此，在有位错和无位错的晶体上分别测得的任何物理量的变化，必须加以仔细分析，以确定哪一部分的变化可能是由位错引起的。这个问题的复杂性可通过现时对于载流子复合中心研究的广度来说明。目前，要给出此问题的一个明确答案是十分困难的，因为还无法测量杂质原子缀饰位错的程度。在理论上，对线性部分位错的最低能量核结构的确定方法已较成熟，预计不会有很大的变化。关于线性位错的能级，理论已证明位错核的各种所谓重组类型不具有深能级（不包括可能由极度形变键引起的浅能级）。在硅中，占主导的部分位错的能量稳定的构型似乎是这种类型。对于化合物半导体，未解决的问题比元素半导体更多。

尽管如此，最近几年内，位错研究还是取得了很大的进步。电子顺磁共振谱广泛应用于塑性形变硅，可以清楚地分辨体材料中的点缺陷和位错核中引入的缺陷。此外，还可以应用热处理大量减少塑性形变后产生的体缺陷数。正如前面提到，硅中处于基态的线性部分位错核发生重组；运动后，它将具有顺磁性缺陷如（主要是）空位和可能的其它单个缺陷如弯曲和割阶。理论计算表明禁带中的深能级主要由断键中心引起的。相应地，形变硅的深能级瞬态谱信号强度通过中温退火也可极大地减弱。

近来，与位错有关的禁带浅能级受到关注。在这，“浅”定义为距离能带边小于200meV。这些能级导致了近带边光学吸收，光致发光和输运现象，如微波电导和组合谐振。它们的性质还不清楚，近期将成为人们研究的焦点。

位错是扩展态缺陷，即它们的荷电态可在很大范围内变动。因此，局域于位错的电荷之间存在库仑相互作用，引起位错能级相对于费米能级移动（扩展态缺陷附近的能带弯曲）。已分析了沿位错线的位错电子束电流强度对温度、注入的依赖关系。通过对n型塑性形变硅中电离浅施主（磷）的EPR谱详细分析，清楚地看出能带弯曲存在另一原因。深受主（点缺陷）的不均匀分布导致掺杂的不均匀补偿。然而，分析这些条件下的DLTS谱并不能给出直接、明了的结果。

• p. 255 •

对于半导体技术，位错最有意义的特性是它们可作为复合中心和自间隙的析出中心。目前关于这两个效应的研究十分活跃。

总之，必须强调的是，在研究位错时，位错密度并不足以表征一个晶体。相反，必须考虑其整个受热历程和产生位错的过程。位错运动后的不均匀性是不可避免的，且对物理特性有重要影响。在深入讨论之前必须了解这些。

在这一章，我们将分析位错的力学特性和电学特性，通常这些特性是分开讨论的。在这一领域，理论与实践的统一出现了令人鼓舞的进步，但我们觉得其远未成熟。因此，实验和理论结果分别给出将更有助于读者形成正确的观点。

6.2 几 何 结 构

我们假定读者已熟悉位错的定义(Friedel,1964),因为重要的半导体都属于具有金刚石或闪锌矿结构的四面体晶体,我们主要考察具有面心立方 Bravis 晶格的晶体中位错。如同在面心立方金属中一样,理想位错的伯格斯矢量为 $a/2\langle 110\rangle$,由 Bravis 晶格决定的(密排)滑移面也同 f.f.c. 金属中一样,对应于{110}面。然而,在金刚石和闪锌矿结构中存在两个子晶格,产生两种类型的滑移面。图 6-1 为金刚石结构在{110}面的投影,显然 $(1\bar{1}1)$面成对排列,每一对中面间距是对间距的 1/3。因此,看起来,晶体的一部分相对于另一部分的位移可在较宽的相邻 $(1\bar{1}1)$面对之间或一对面内的两个平面之间发生。因位移的发生伴随位错的运动,因此,这两种可能性将产生具有完全不同内核结构的位错。Hirth 和 Lothe(1982)称之为"混合位错"和"滑移方向位错"。

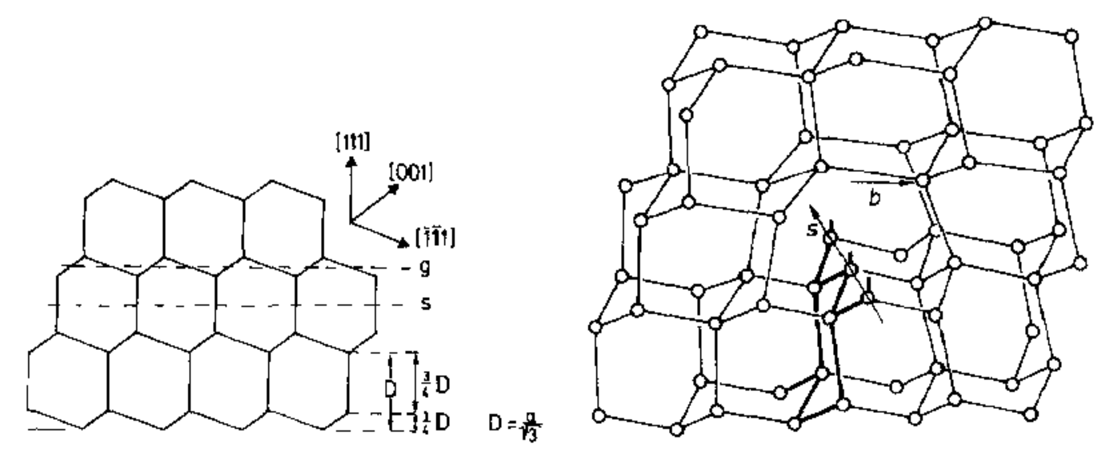


图 6-1 金刚石结构在一个(110)面的投影

图 6-2 60°混合型位错

在最早考虑锗塑性形变的一篇文章中,Seitz(1952)得出结论:金刚石类晶体中的位错属于"混合位错"(图 6-2)。长期以来,这一观点得到广泛认可,因为它符合两个原则;第一,发生滑移的两相邻晶格平面间距越大,产生位移所需的切应力就越强;第二,在共价键的情形下,我们有理由假定切断一个键要比(平面上每一晶胞)切断三个键容易。

· p. 256 ·

1953 年,William Shockley 发表了一次重要的讲话,作为摘要被记录下来(Shockley,1953)。其中提出了金刚石类晶体中位错究竟是混合型还是滑移型。他注意到,同在 f.f.c. 金属中一样,只有在第二种情形下,理想位错才能分裂成两个(Shockley)部分位错。这个反应,也称作分解反应,包括将一个切变步骤分成两步:首先,一个起始部分位错使得晶体的一部分相对其它部分位移一个伯格斯矢量(它不是空间点阵的平移矢量)。这个部分位错打乱了堆垛次序,然后形成一堆垛层错带。第二个部分位错闭合了层错区。此伯格斯矢量和第一个伯格斯矢量完成一个空间点阵矢量:

$$a/2[011] \to a/6[121] + a/6[\bar{1}12]$$

· p. 257 ·

考虑一个该结构模型,可以很容易理解只有间距较窄的一对 $(1\bar{1}1)$面相对位移 $a/6$

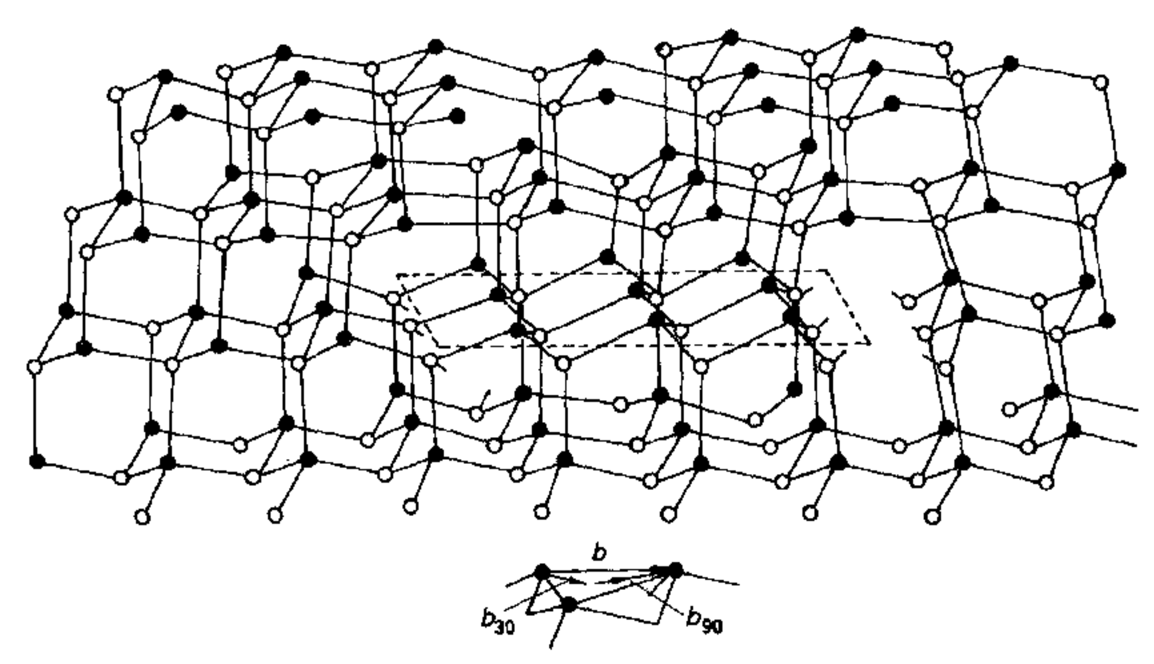


图 6-3　分解的 60°滑移型位错。堆垛层错带被两个部分位错夹在当中，在左边是 60°部分位错，右边是 90°部分位错（部分位错并未重组）

[121]后可通过四面体键重新组合。这意味着只有滑移型位错能够分解(图 6-3)。因此当时的新技术，透射电子显微镜的弱射束技术证明硅中的滑移位错大多数沿位错长度方向是分解的，这引发了位错模型和理论的根本改变(Ray 和 Cockayne，1970，1971)。关于窄间距相邻平面对中混合位错一层错带相结合的假设(Hassen 和 Seeger，1958)阐明了一个分解后的滑移位错与一混合位错的不同之处仅在于一排原子(图 6-4)，而该混合位错是由受部分位错偶极子约束的层错缔合的(Alexander，1974)。EPR 谱(6.3.1 节)显示当硅中的螺位错位移时，在位错核中引入了空位。因此必须考虑滑移部分(主要的)与混合部分之间的平衡(Blanc，1975)。这种平衡似乎受作用在位错上的应力张量、天然点缺陷浓度研究可能存在的某些杂质，如碳和氢(Kiesielowski-Kemmerich，1990)的影响。

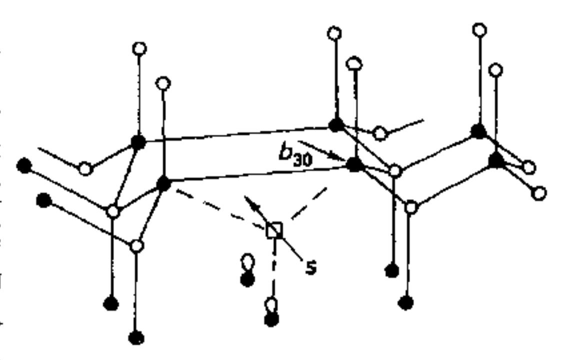


图 6-4　用空位替代 30°部分位错核中的一排原子，形成了 60°混合型位错核。后者与近相邻(111)平面对间的堆垛层错有关(Alexander，1974)

人们也许存在疑问：为何先前倾向于混合位错的论断是错误的。图 6-3 可以说明这个问题。此结构中悬挂键的数目是图 6-2 中的 3 倍，但是具有不成对电子的轨道的排列要比滑移型部分位错中的成对结合(重组)更为合适，因为此时的轨道重叠要多于混合位错核中的(图 6-2)。6.4.3 节对几种基本类型的部分位错核的重组进行了理论分析，重组的观点至少在硅中与 EPR 谱的结果符合得很好，EPR 谱显示的不成对电子自旋数要比几何上可能的悬挂键数少得多(6.3.1 节)。总之，我们可以认为分解的滑移位错较混合位错有利，因为滑移位错可以降低弹性能和不饱和键能，至于锗的情况目前还不清楚。

从元素半导体引伸至闪锌矿结构的化合物($A^{Ⅲ}B^{Ⅴ}$化合物和立方$A^{Ⅱ}B^{Ⅵ}$化合物),产生了一个有趣的难题:f.c.c.亚晶格分别被不同类的原子占据。然而,在这些化合物中,绝大多数的可动位错也分解成 Shockley 部分位错。我们仍可利用图 6-3 来说明,但是现在"黑"点子和"白"点子是不同的化学原子,同时结合键的离子贡献取决于它的化学成分。很明显,重组前,部分位错上的作为悬挂键中心的所有原子都是同一类的,这使得成对键合进行重组更加困难。事实上,化合物中的位错是否重组值得怀疑 — 如果不发生重组,就难以理解滑移方向位错占优势的倾向。

• p. 258 •

原子均匀占据部分位错内核中心的另一个结果是:与元素半导体相比,位错类型数加倍:可以想象 30°部分位错的内核可能是 A 原子,也可能是 B 原子。其它位错类型优势如此。文献中对这些化学类型命名还不统一,曾有人试图使之独立于滑移型和混合型。我们认为分解成部分位错的表明位错为滑移型。这样,我们称多出的半平面以 A 原子(阳离子)结束的位错为 β 位错,而称其阴性对等:内核为阴离子的位错为 α 位错(图 6-5)。它们更常用的名字分别是 A(g)和 B(g)。B(s)位错的带电符号与 A(g)是一样的,但是结束于宽间距{111}面之间。α-60°位错分解形成一个 α-30°和一个 α-90°部分位错(图 6-3),螺位错总是由一个 α-30°和一个 β-30°部分位错组成。

有几种$A^{Ⅱ}B^{Ⅵ}$化合物(室温下)也具有立方闪锌矿结构:立方 ZnS,ZnSe,ZnTe,CdTe。另一类(ZnO,六方 ZnS,CdS,CdTe)则属于(六方)纤锌矿结构。此结构也是由四面体群原子组成,但是这些四面体的堆垛次序是 ABAB……而不是 ABCABC……。在这儿,基面(0001)是唯一的密排的滑移面,它相当于立方结构中的四个(111)面。理想位错的伯格斯矢量为 $\boldsymbol{b}=(a/3)\langle\bar{2}\,110\rangle$类。具有这些伯格斯矢量的位错还可以沿柱面$\{10\bar{1}0\}$滑移,而且也的确观察到了这种二级滑移(Ossipyan 等,1986)。因为$\{10\bar{1}0\}$面没有极性,对于这些面不区分 α 位错和 β 位错。与(111)滑移面和堆错面的情形相类似,两$(10\bar{1}0)$面之间有两种不同的间距。至于纤锌矿晶体中哪一个面是活性的,还缺乏数据来说明(Ossipyan 等,1986)。

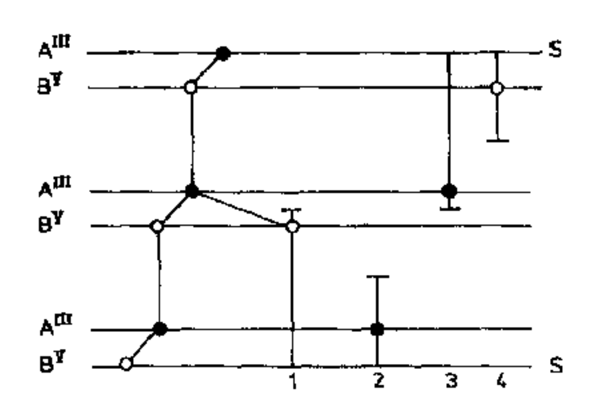


图 6-5 立方$A^{Ⅲ}B^{Ⅴ}$晶体中的 α 和 β(刃)位错。S:晶体表面;1,2:α 位错;3,4:β 位错;1,3:滑移位错;2,4:混合位错

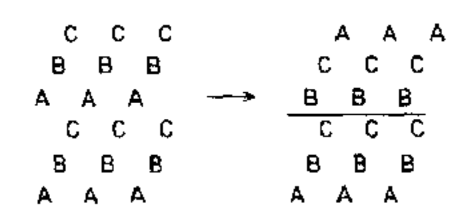


图 6-6 在立方晶格中,本征的堆垛层错产生一薄层六方纤锌矿(B C B C)

迄今在对所有半导体的研究中,由密排平面上的位错分解产生的层错(SF)都是本征型的。SF 可局部地将闪锌矿型的薄层变为纤锌矿型的。反之亦然(图 6-6)。在 ZnS 中就

观察到此现象。如果部分位错向每个次密排面扩展，则 ZnS 可从一种结构变为另一种（Pirouz，1987）。随着化合物离子性的增加，$A^{III}B^{V}$化合物的层错能γ降低（Gottschalk 等，1978）。当把γ与层错面的晶胞面积相联系时，这一点就十分清楚了，同时也可从 SF 面两边的近邻离子来理解：当带相反符号的第 13 最近邻离子进入第 12 最近邻离子层，便降低了库仑能。Takeuchi 等（1984）将这一思想延伸至$A^{II}B^{VI}$化合物。γ与电荷再分布系数 S 间有明显联系，这可以解释有效离子电荷与应变的依赖关系。

• p. 259 •

半导体中位错的一个有趣的特点就是缩颈（CS），即该处由分解而形成的部分位错局部地减少了（图 6-7）。CS 在弱射束显微照片上呈点状（即小于 1.5nm）或是在位错线上的段状。绝大多数的 CS 都是割阶的投影，这一点已得到普遍承认（Packeiser 和 Haasen，1977；Tillmann，1976）。考虑在经过各种形变和退火操作的硅中 CS 的密度和分布，可以得出结论：大多数 CS 是位错攀移的产物，而不是由位错相交产生的（Jebasinski，1989）。点状 CS 是限制较长位错段割阶，该位错段攀移到新的滑移面后发生再分解。一些 CS 还是近割阶对。Packeiser（1980）测量了锗这割阶的高度，方向它们相当小（1—2 个面间距，原割阶则超出了该技术的分辨率）。我们最近测量了 p 型硅中相邻 CS 的平均距离 L，发现无论形变是在 650℃还是在 800℃进行的，应变 1.6%时，$L=0.6\mu m$。当退火温度低于形变温度时，形变后的退火可导致 L 增加，与先前发现的在锗中的情况完全一致（Haasen，1979）。但是只有高于 T_{def}（=650℃）时，在退火时间内（16 小时）才能达到平衡。结论必然是这样的：CS（沿位错的割阶的攀移）快的湮灭叠加在慢的新 CS 产生过程（位错的净攀移）上。值得注意的是 Farber 和 Gottschalk（1991）在 CZ-Si 中只观察到非常少的 CS。

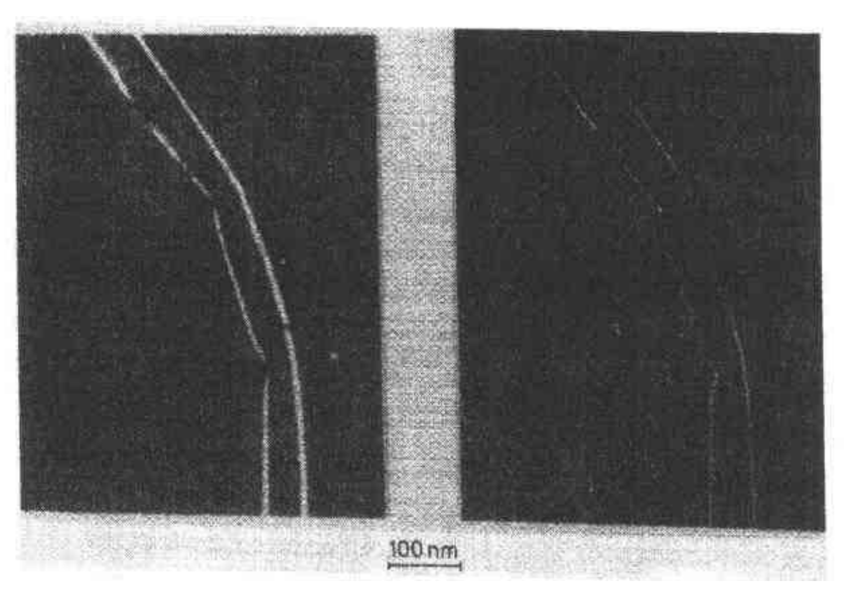
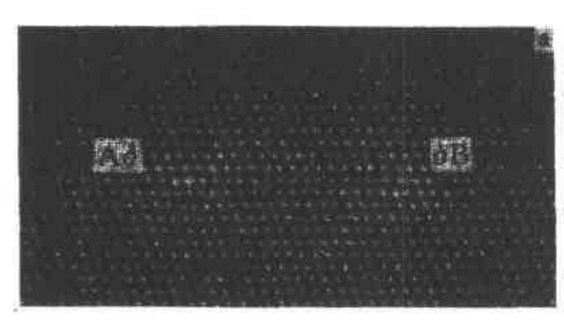


图 6-7　硅中具有缩颈的分解刃位错偶极子的透射电子显微照片。左图：堆垛层错衬度（$g=(\bar{3}\bar{1}1)$）；右图：弱射束衬度（$022/0\bar{6}\bar{6}$）（Jebasinski，1989）

• p. 260 •

大量关于分解位错攀移的研究是借助高分辨率电子显微镜进行的（Thibault Desseaux 等，1989）。作者分析了直拉单晶法生长，并在 850℃塑性形变的硅双晶。攀移是



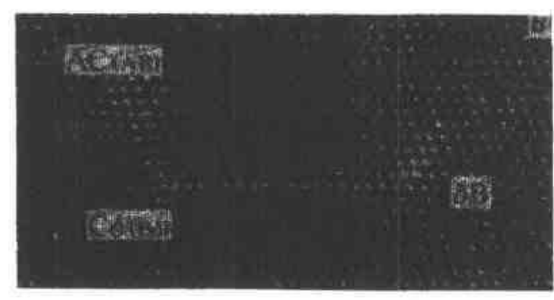


图 6-8 硅：完全位错形成的攀移(高分辨率 TEM)
(a)分解的 60°位错(Aδ：90°部分位错，δB：30°部分位错)；(b)部分 Aδ 已分解成完全位错 AC(已攀移了 7 个原子面)和部分 Cδ(Thibault-Desseaux 等，1989)

通过 90°部分位错上联系填隙环的成核发生的(图 6-8)。这些环可能分解，也可能不分解。十分有趣的是，攀移发生在被偶极子的形成所俘获的位错上或靠近晶粒间界位错处。在考虑与点缺陷的互作用时，无论是否涉及到杂质原子(Sumino，1989)还是天然缺陷，缓慢运动或静止的位错总是优先被考虑。Thibault-Desseaux 等(1989)估计作为攀移第一步所必须的间隙原子浓度为 10^{-4}—10^{-2}，且认为如此高的过饱和度(10^{6})是塑性形变的结果。

Thibault-Desseaux 等并为排除上述的通过缩颈的攀移机理，但此机理并不特别适用于解释 HREM 的研究结果。值得研究的是 FZ-Si 中的攀移是否是由于过饱和空位而产生的。若是如此，CS 将占优势。

6.3 位错与形变诱发点缺陷的电学特性的实验结果

半导体中的位错可以起到电学活性缺陷的作用。它们可以是"结构掺杂物"(受主和/或施主)、降低少数载流子寿命的复合中心或散射中心。在低温区，位错是线性导体。这除了直接影响载流子密度、寿命和迁移率，还有其它间接的影响：被屏蔽空间电荷包围的荷电位错会引起局部能带弯曲，由此可能改变此区域点缺陷的电荷态。

• p. 261 •

长期以来，大量的研究工作都集中于众多的电学效应上，但是，由于一些特别的问题，使得对它的了解进展缓慢。第一个问题，起先人们并未意识到，它涉及到与位错同时由塑性形变产生的点缺陷的电学效应的叠加作用(塑性形变是产生高浓度位错的常用方法)。对它的研究主要通过 EPR 谱，但也可利用霍尔效应测量。实验显示形变产生了惊人的高浓度点缺陷团，其对形变晶体的电学特性的影响有时甚至起主要作用。

第二个问题是由位错具有扩展缺陷特性引起的。当一个点缺陷借助一个或两个基本电荷的变化改变其荷电状态时，沿位错线的位错起多数载流子陷阱的作用，即它们可以在线上聚集大量电荷。像任何过剩电荷一样，线电荷 q 会被(柱状)空间电荷屏蔽；低温时，此空间电荷由离化的掺杂原子组成，柱形半径 R 取决于掺杂水平；$R=(q/e\pi|N_{D}-N_{A}|)^{1/2}$ (Read，1954)。较高温度下或 q 值较小时，自由载流子也须考虑在内(Labusch 和 Schroeter，1980)。对于表征(被屏蔽的)位错电荷与自由载流子间库仑相互作用的能带弯曲进行计算，我们发现对于中等线电荷，能带边的变动极大(Wilshaw 和 Felb，1989)。因此在位错附近，掺杂原子和点缺陷的能级的位置相对于费米能级变得局部不均匀。

最后，我们已经知道位错可能改变杂质原子的空间分布，塑性形变可能引入新的杂质。要区分这些过程的结果，哪些是受理想清洁位错的影响将十分困难。

在这儿要作出一个对本领域所有相关论文的全面综述是不可能的。作者仅限于介绍普遍认为最重要的工作，其中的一些问题只能从原则上了解。

6.3.1 塑性形变硅的电子顺磁共振谱(EPR)

在 EPR 谱法可以应用的情况下，该方法可以比任何其它方法提供更多的关于缺陷的信息，因为它能揭示缺陷的对称性。同时利用图上的超精细结构(HFS)，它还可以提供所涉化学原子种类的线索。另外，由经过标定的 EPR 谱还可以达到缺陷数。

必须承认 EPR 只与顺磁中心有关，这意味着也许存在 EPR 无法探测到的电活性缺陷。其它缺陷只有在特定荷电态才可以探测到。观测光照下掺杂晶体的 EPR 谱，由荷电状态可给出能隙中缺陷位置的一些信息。

幸运的是，硅是最适于应用 EPR 的物质之一。这样，我们首先总结一下所知的关于塑性形变硅晶体的 EPR(Kisielowski-Kemmerich 和 Alexander，1988)。

• p. 262 •

由单滑移($T=650℃$，$\tau=30\text{MPa}$，$\Delta l/l\approx5\%$)引起的位错密度 $N\approx3\times10^{9}\text{cm}^{-2}$产生的顺磁中心约 10^{16}cm^{-3}，大多数(65%～80%)为高温度稳定性的点缺陷团，其余缺陷通过它们的各向异性与位错几何结构有关。清楚区分两类缺陷可以用多种方法：(a)如前所述，与位错有关的缺陷对以基本位错的伯格斯矢量(最)为主轴呈各向异性。(b)利用与位错有关缺陷的自旋-晶格弛豫时间 T_1 比点缺陷团的低 4 个数量级这一有利的实验事实，Kisielowski-Kemmerich 成功地将两部分光谱分开(图 6-9)。另一方面，采用特殊的滤过

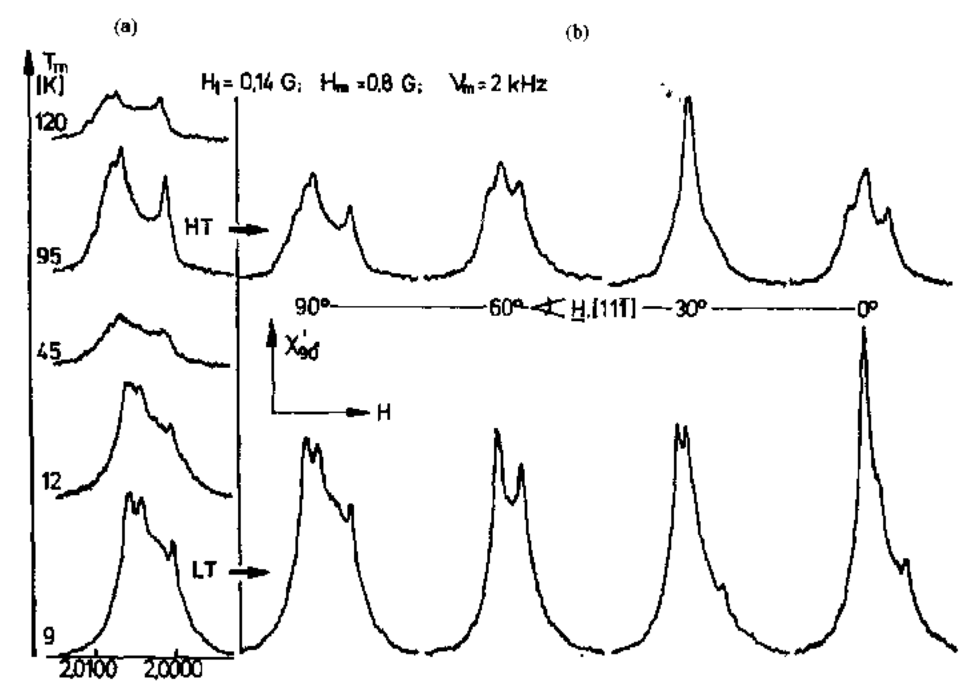


图 6-9 硅 EPR(a)不同温度下的散射谱；(b)点缺陷谱(长的自旋-晶格弛豫时间)和位错相关中心谱(短 T1)的各向异性(Kisielowski-Kemmerich 等，1985)

条件，EPR 谱两部分在 15K 下都可以探测到(通常，他们是在室温和液氦温度下分别被观测到的)。这推翻了从高温谱向低温谱的转变是沿位错线磁矩的磁相转变引起的这一假设。(c)当两级形变没有改变位错谱时，被退火处理阻断的两级形变极大程度上抑制了两级形变点缺陷谱的产生(Kisielowski-Kemmerich 等，1986)。(d)利用产生的点缺陷团的实验结果可以更令人信服地证实室温 EPR 谱取决于点缺陷团。事实上，这可通过 390℃形变来证明(Brohl 等，1987)。(辐照缺陷在 400℃附近退火消失)。(e)最后，通过掺杂使缺陷荷电的可能性对于这两类顺磁缺陷是不同的。

• p. 263 •

20 多年来，主要有两个工作组应用 EPR 对形变硅进行研究。绝大多数的实验结果都十分一致，但是根据谱的各向异性和形变过程的不同，与我们在上面给出的解释有所不同。Chernogolovka 工作组坚持认为在室温和低温下得到的 EPR 谱是由沿位错核线性分布的同一群顺磁中心引起的(Ossypian，1982)。如果将所有的 EPR 中心相加，其数目实际上对应于位错中心数。谱在 60K 附近的变化曾被归结为因绝大多数悬挂键重组而降低不成对数的磁相转变。过去对位错的 EPR 研究都是以此种模型为前提的，但是我们认为上述的实验结果有足够的理由让我们抛弃这一模型。

由 EPR 谱得出的最重要的结论如下所述：部分位错核中绝大多数在几何位置上可能的断键都会重组，或至少也失去不成对电子。绝大多数作者认为这是沿部分位错核发生成对重新键合的证据，但是 Pohoryles(1989)通过对氢气压力下形变锗和硅的光电导的测量，认为只有氢原子促使未重组位错核重组。他用负 U 行为来解释 EPR 结果。

根据我们的解释，大约有 3%的位错中心位被不成对电子占据。在这儿值得注意的是描述位错相关 EPR 谱的参数是完全可重复的，而与掺杂或形变条件的变化无关(唯一的例外是中心数)。这是不寻常的，因为塑性形变在晶格中会引起大的应变。

现在估计低温(位错相关)谱的各向异性，我们能鉴别三种不同的组成。首先，很明显看出有一条在一定程度上与非晶硅的 EPR 信号相似的宽谱线(10G)。Suezwa 等(1981)称相关的中心为 Si-Y 中心，其次，在这条宽谱线的上方(Si-K1)还分出几条窄谱线(1G)，分别每两条谱线对应于每一种激活的滑移系。最后，一系列谱线对自旋 $S\geqslant1$ 的顺磁中心标为(Si-K2)。这些谱线的线宽也为 10G。有可能用光照将 Si-K1 中心转变为 Si-K2 中心(Erdmann 和 Alexander，1979)。

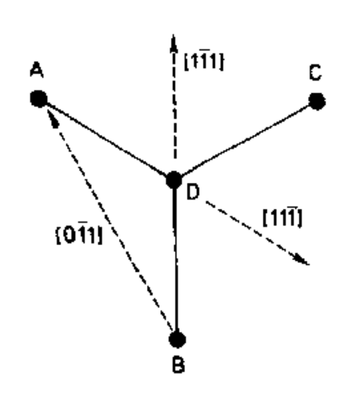


图 6-10 Kisielowski-Kemmerich (1990)的 30°部分位错核模型。C 原子属于堆垛层错(所有的角度都为 120°)

两条信息对于顺磁中心的模型化是十分重要的：Si-Y 和 Si-K2 的张量 g 具有斜方 I(C_{2v})的对称性。对称轴取向使 g 最接近[0 1̄ 1]方向的自由电子值 g_e，因此垂直于基本位错的(总)伯格斯矢量[011]。超精细结构表明 Si-K1 为悬挂键类中心，轨道偏离〈111〉键轴 22°。(对应于基本位错的两条线是由与[0 1̄1]"平行"的中心引起的。这两个方向也垂直于 $\boldsymbol{b}$ (图 6-10)，Weber 和 Alexander，1979)。线对 Si-K2 与伯格斯矢量的联系是最为密切：精细结构轴的张量与总伯格斯矢量完全平行(Bartelsen，1977)。

• p. 264 •

必须认识到，除了由于数量原因不能被认为是 EPR 中心的缩颈(参见 6.2 节)以外，分解位错的总伯格斯矢量并不影响任何原子的原子近邻。然而由于其数量过少，不能被 EPR 中心所鉴别。更确切地说，部分位错核的原子结构是由具有〈211〉特征的部分伯格斯矢量决定的。因此可以得出结论：总伯格斯矢量在谱上能被分解出，意味着相关的顺磁中心分布于与伯格斯矢量平行的螺位错中(Weber 和 Alexander，1979)。考虑构成螺位错的 30°部分位错核(图 6-3)，我们注意到一个重组缺陷的断键指向[110]。类悬挂键轨道 Si-K1 几乎与此方向垂直。这表明，在这样一个 30°部分位错中存在空位，它就是产生 Si-K1 信号的缺陷。

最近，Kisielowski-Kemmerich(1989，1990)在此基础上提出了缺陷分子的群论分析。缺陷分子由几乎位于同一平面的 4 原子层构成(图 6-10)，它对应于 30°部分位错核中最内层原子的排列。在一级近似中，隐于晶体中缺陷具有三重旋转轴，并平行于二重旋转轴。这种情况在固态物理学中是不正常的，但在这儿发生的原因是(从层错的角度)一个原子(图 6-10 中的 c)不在正常晶格位置。首先，考虑重组缺陷(缺陷分子中的 7 个价电子)。与上述的定性讨论相一致，张量 g(反映局部晶体场)必须使 g_e 轴垂直于分子平面。

作者接着进一步讨论位于由等边三角形顶角的三个原子(A，B，C)构成的结构(即，30°部分位错核中的空位)。因为分子呈平面状，sp^2 杂化是可能的。从简单的群论考虑，两个电子将占据低处的 a_1 能级，第三个电子将处于二重电子简并的 e 能级。这种不稳定情况与 John-Teller 扭曲不符。关于扭曲，一个合理的假设是三角形的一边将变得长于或短于其余两边。如果认为三个原子 A，B 和 C 是等价的，则对于给定边 s^* 有三种可能的取向，即缺陷的三种简并取向或同一类型(g 张量等)的三条 EPR 线。这与实验情况相矛盾(一条 Si-Y 线，两条 Si-K1 线)。实际上三个原子是不等价的，因为原子 C 在层错位置。如果 s^* 与原子 C 正相反，则产生一条线；如果 s^* 短于其余两边，则中心为平行于[100]的悬挂键型。如果 s^* 较长，则未成对电子将处于平行于[0 $\bar{1}$1]方向的反成键态轨道中。很明显，后一种情况与 Si-Y 的特征相符合。当 s^* 与原子 C 相邻时，因为此时按理应当有两种等价取向，因此看上去试图鉴别 Si-K1 为另一种情形是很有吸引力的。然而，超精细结构表明，Si-K1 是具有 88%p 特性的未成对电子产生的，而不是 sp^2 轨道预料的 66%p 特性。因此，Kisielowski-Kemmerich 用棱锥形缺陷作为 Si-K 的模型：沿位错线一个空位紧挨着一个轻杂质原子(碳?)("四重坐标空位")。Si-Y 和 Si-K1 的不同谱线宽度对应于三重和四重坐标空位的其它情况。

• p. 265 •

从固态物理学的观点出发，形变硅中最有意义的 EPR 中心是 Si-K2，因为涉及到耦合自旋。我们可以认为光谱由 $S=1$ 的谱线对构成，将 6 对间的差别归结为不同对的不同环境所致，或者我们可以假定为从 $n=2$ 到 $n=6$ 的耦合自旋群的共存(Bartelsen，1977)(这儿只考虑在 20K 有最大值的一组 Si-K2)。后一种模型为 Kisielowski-Kemmerich 所接受(1989)，并解释了几个三重坐标空位(Y 中心)沿位错核排列。其对称性与一个 Si-Y 中心相同(斜方 $I=C_{2v}$)。轨道平行于[0 $\bar{1}$ 1]方向的电子间的相互作用为纯 π 型，且微弱。

总自旋 $S=n\times1/2$。我们必须注意到，与 Lee 和 Corbett(1976)所研究的辐照硅中的空位链相比，此时空位是沿平均方向为[011]的曲折线排列，而我们的研究中两个空位分别占据沿[011]方向相邻最近的两个位置。将这点考虑在内，由 Bartelsen(1977)测定的相

互作用参数 D_n 和 D_{nn}的比值较为正确[1]。它们的绝对值大约减少 1/2，这可能是由未成对电子的不同波函数引起的。

作为这一节的总结，我们得出结论：所有归结为位错的 EPR 活化中心都属于被引入到 30°部分位错核而形成螺位错的空位。空位的引入对应于从滑移向混合结构的局部转变(参见 6.2 节)。根据这个模型，我们可以讨论许多这些缺陷。

首先，我们必须强调顺磁中心并不是(螺)位错的本征成分，更确切地说，它们是在位错运动中产生的。比较同等应力下不同形变，表明磁缺陷的矛盾与塑性应变即位错延伸展过的滑移面面积成比例。换一种方式，比较不同应力下的形变表明缺陷中心产生率随应力的增加而增加。这些中心除一小部分 Si-Y 外，可在 750℃或以上退火消除。退火后，第二次形变以第一次形变末产生的高位错密度开始，但是磁缺陷中心密度这时从 0 开始，并和第一次形变时一样随着 ε_{pl}的增加而增加(Kisielowski-Kemmerich，1985)。

• p. 266 •

最大的困惑之一是为何只有作为螺位错一部分的 30°部分位错才会产生与位错相关的 EPR 谱。当然在 60°位错中的 30°部分位错也会产生(60°位错中的 30°部分位错与螺位错中的长度比取决于形成模式从 1 变化到 10)。

可进行多种假设：(1)形变时的应力方向导致螺位错中的空位占优势，但 60°位错中的 90°部分位错也可能阻止 30°部分位错在其附近存在。(2)因为顺磁性只限于特定荷电态，这可能涉及到螺位错和 60°位错的电子态相对于费米能级的位置。

位错核空位的产生和位错运动之间的紧密联系显示弯曲的产生或运动是空位产生的原因。如果我们不是将 EPR 中心与位错总体相联系，而只与螺位错联系，则这些中心密度会变得非常高：标准形变后，40%的位错核位被空位(Y 中心)占据，5%被 K1 中心占据。高应力、低温形变($\tau \geqslant 100$MPa，420℃)产生的位错相关中心要少得多(螺位错位的 1.5%)。同时，与高比例螺位错(大约 50%)的情况见到的一样，螺位错的迁移率与 60°位错相比也大为降低。这可能表明螺位错的迁移率取决于位错核中空位浓度。Louchet 和 Thibault-Desseaux(1987)讨论了与空位有关的弯曲比滑移弯曲迁移率高的可能性。但是，还不清楚为何只螺位错出现这种情况(事实上，在硅中和锗中 90°部分位错比 30°部分位错的迁移率高，因此 30°部分位错应也决定 60°位错的迁移率)。

运动位错的切应力促使位错核中空位热激活的引入。[2] 750℃时，这些迁移率-增强缺陷的寿命非常短，因此，它们的存在期不超过相比后的冷却时期。420℃时热波动太小不足以产生合适的空位密度。这些联系中一个有趣的现象是：内部位错圈(未达到晶体表面)在移动约 50μm 的距离后，平行于伯格斯矢量方向延伸很长，这意味着当 60°部分位错继续运动，螺位错最终将变为静止。

最后，十分有意义的是，高分辨率电子显微技术(Bourret 等，1983)显示与 90°部分位错相对比，30°部分位错核显得模糊。这可以用 30°部分位错中的高浓度点缺陷来解释。遗憾的是，还未观察到这些 30°部分位错是否属于螺位错。

---

1) D_n 和 D_{nn}衡量沿位错线最近邻及次最近邻空位(偶极子-偶极子)间的相互作用。

2) 由最近计算(Teichler，1990)表明：与大块体内材料相比，30°部分位错核中空位的形成能大大降低了，一对于硅，降低了 1.9eV，对于锗，降低了 1.5eV(参见 6.4 节)。因此，不仅位错核中更易产生空位，而且体空位将会附于运动通过的位错中。

总而言之，对位错的进一步研究必须记住可能涉及到本征点缺陷的产生。还必须提到的是：位错产生的点缺陷(团)(HTEPR 谱)似乎影响位错迁移率。这是 Schroeter 比较形变锗的 Hall 效应和力学复原得到的结果。对于硅，750℃左右的退火也极大地减少了应变硬化。

• p. 267 •

遗憾的是，到目前为止，EPR 谱也只能给出硅中位错的数据。对于锗，同位素 Ge^{73}的高的核自旋以及强的自旋-轨道相互作用是应用该方法的不利因素。对于Ⅲ-Ⅴ化合物也有同样的问题。此外，还没有方法消除点缺陷谱，在这些物质中点缺陷要比在硅中多得多。

6.3.2 位错和点缺陷的电学测量结果

从早期的半导体物理研究起，人们就着重研究禁带中的哪些缺陷能级是由位错引起的。因为位错打破了晶体的平移对称，这样能级理应出现。1953 年 Shockley 提出位错核中的断键起受主作用。事实上，Hall 效应的测量似乎也证实了这个想法。Schroeter (1978)研究宽温度范围内的形变 p 型锗晶体的 Hall 效应，得出结论禁带中的位错态形成一维能带，其在低温时能补偿浅受主，而在较高温度时也从价带接受电子。此两性能带在中性时的站位极限位于价带边上 90meV。

Ono 和 Sumino(1980,1983)曾尝试按同样的方法评价 750℃形变的 p 型硅晶体的 Hall 数据。他们认为此法行不通，因为他们无法拟合自由空穴密度的温度依赖关系。相反，如果假定塑性形变产生点状电学中心，则实验结果和理论可以合理地一致。这意味着应推想到不存在由库仑相互作用引起的那些缺陷能级在禁带中的位移，而这对于扩展态缺陷是很典型的。定量地说，位错密度为 $5\times10^{7}cm^{-2}$(只是由腐蚀坑密度确定的)，大约 $5\times10^{14}cm^{-3}$受主和 $7\times10^{13}cm^{-3}$施主同时产生。两种类型的点状中心的能级大约都位于同一位置(价带边上 0.3～0.4eV)。

此论点很自然倾向于点状中心。因为考虑到材料的低掺杂($10^{14}cm^{-3}$)，位错线上如此高的受主浓度引起的能带弯曲远远超过禁带宽度。

因此，我们可以说像 EPR 谱和 Hall 效应测量，这样两种不同测试方法都得到同一重要的结论：至少在硅中，塑性形变对晶体电学性质的影响主要是由位错线以外的点缺陷引起的。这并不排除沿位错线存在其它电子态的可能性(如 EPR 中心 Y，K1 和 K2)。如 Wilshaw 和 Booker(1985)指出的那样，形变硅中位错的 EBIC(电子束诱导电流)衬度的温度依赖关系可用沿位错线一定数量的再荷电中心来解释。这些中心在禁带中移动，其作用与位错电荷的库仑相互作用使能带弯曲等效(很明显，只有当位错态的波函数有足够的交迭以使电子沿位错线共有化或者实际荷电(局域化)态的间距小于 Debye 屏蔽长度，荷电的位错才会具有连续荷电位错线的特点)。

• p. 268 •

为完整起见，还必须提到塑性形变后禁带中第三类电子态：这些态距离价带边和导带边很近，形成一维能带。关于这些浅能带的信息是利用微波电导率、电偶极子自旋共振、光荧光和光学吸收等方法得到的(参见 6.3.3 节)，因为这些效应的大多数显示与位错结构强烈的关联性，这些能带一定位于位错线附近。

在进一步讨论电学效应的实验之前，我们将告诉读者一个计算在给定条件下位错电

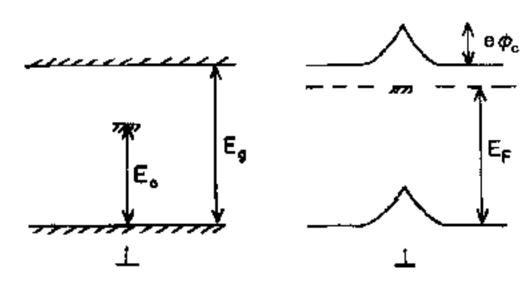


图 6-11 在 n 型材料中起受主作用的位错附近的能带弯曲(eφ)E_0:位错能级离价带边的位置;E_F:费米能级;E_g:禁带宽度(左边未掺杂的)

荷及其屏蔽的近似方法。为了具体化(图 6-11),我们考虑一个 n 型掺杂材料(N_D 是超出补偿化学受主的过剩化学施主)和一条再荷电中心线,其线密度为 n_d。这些中心在中性时的能级位置在价带边上方 E_0 处。问题是,温度 T 时平衡线电荷有多大,以及线电荷如何被屏蔽的,即位错线周围的势能如何?严格的解答需要解 Poisson 方程,并将离化施主和自由载流子都考虑在内;对由位错线电荷的库仑相互作用引起的能带弯曲而影响着自由载流子的分布,这个问题可利用迭代得到自洽解。有两种近似方法被广泛应用:只考虑离化施主的 Read 模型和 Debye-Hueckel 模型。Ferre 等(1990)将这些近似与 Poisson 方程的数字解相比较,得出在某些条件下,Read 某些是更为恰当的近似这一结论。在这一模型中,位错从施主接受电子,这样其在禁带这位置的能量提高了 $e\phi_c$。

位错是否能完全荷电($q=n_d \cdot e$)取决于费米能级和位错能级间的距离(E_F-E_0)。不完全荷电时,当 $e\phi_c=E_F-E_0$,可达到最大电荷量。它通过 $E_F(T)$ 与温度有关。

在模型中,线电荷 q 与屏蔽位错周围的势能之间的关系由下式给出

$$\phi(r)=\frac{q}{\varepsilon\varepsilon_0\pi R^2}\left\{\frac{R^2-r^2}{4}-\frac{R^2}{2}\ln\left(\frac{R}{r}\right)\right\}$$

R 是 Read 半径,$R=(q/e\pi N_D)^{1/2}$(Read,1954)

为了计算位错核中的能带弯曲 ϕ_c,我们必须选择一个内径,例如 $r=b$(伯格斯矢量)

• p. 269 •

$$\phi_c=\phi(b)=\frac{q}{\varepsilon\varepsilon_0\pi}\left\{\frac{1-\rho^2}{4}-\frac{1}{2}\ln\rho\right\}$$

$$\rho=b/R$$

因为 q 和 R 相联系,同时线电荷决定 ϕ_c。当然当 Read 柱相互重叠时便产生问题。

此外,在应用上述计算时,必须认为 N_D 是有效掺杂。正如在塑性形变半导体中,大量点缺陷可作为多数载流子的深陷阱以补偿化学掺杂。通过用 EPR 检测中性 P 原子数来研究形变硅中磷作为施主的补偿情况,我们发现 P 原子(相同的应变下)离化的百分率大致相同,而与掺杂无关(5×10^{14}—$10^{16}cm^{-3}$)(Kiesielowski 等,1991)。这意味着体内只有一部分(很可能是位错壁)含有形变诱发受主(这儿大多数是点缺陷)。这就清楚表明在计算位错电荷和势能时,不仅要知道有效掺杂,还需知道有效局部掺杂。这是应用 DLTS 谱来研究形变晶体的一个最严重的难题(其它问题在后面讨论)。

对于硅,我们现在要提出一种在相当大程度上避开这些困难的方法:800℃下形变并在同一温度退火 16 小时后,可极大地降低稳定点缺陷数。如果较低温度下的后继形变只限于小的应变,则产生的点状深缺陷数少(Kisielowsk-Kemmerich 等,1986)。

一旦假定存在能带弯曲,就必须考虑另一问题:如果实质上位错包含有多个电学能级,则能带弯曲引起的最低能级的填充可能阻碍对较高能级的填充。

在此模型的基础上,Wilshaw 和 Fell(1989)可以解释 n 型硅中(内部)位错圈的 EBIC

衬度随着诱发电子空穴对的电子束的增强而下降;位错电荷降到平衡值以下(表明EBIC衬度与线电荷 q 成比例)。EBIC衬度随温度改变,q 的包含也是一个原因。根据实验和模型,作者推导出硅中位错圈密度 $n_d=5\times10^7\text{m}^{-1}$。能级 E_0 被限于离能带边0.3eV以上处。局部位错密度 $N\approx5\times10^6\text{cm}^{-2}$ 时,位错中心的体密度为 $2\times10^{12}\text{cm}^{-3}$。

如果不是因为能带弯曲,这样的复合中心密度将永远无法探测到。人们对纯净位错(即不含有杂质原子)是否会产生EBIC衬度提出疑问(Kittler和Serfert,1981)。当样品存在复合中心时,就会产生这样的衬度。复合中心的有效俘获截面的大小可与少数载流子扩散长度的平方相比较。假设有效截面的大小与位错核原子的属于同一数量级,则现在的方法不能探测到衬度,但是,由前述可知,荷电的位错通过其屏蔽空间电荷的电场作用,其截面积比一个原子大 10^5 到 10^6 倍。因此必须继续努力将EBIC衬度与缀饰位错和纯净位错区分开来。由Schottky接触外区域明亮的EBIC衬度直接证明了硅晶体中高位错层周围耗尽层中电场的存在。同时,这一现象表明了沿这些层的导电性(Alexander等,1990)。

• p. 270 •

近来,DLTS(深能级瞬态谱)成为确定禁带中能级密度和位置的最有效方法。与EPR相比,其优越性在于不受被检测缺陷电荷态的限制。对退火十分敏感的缺陷通过在晶体表面制备Schottky二极管来检测。在n型材料中,探测禁带上半部分的电子陷阱,在p型材料中,则探测禁带下半部分的。

遗憾的是,在样品上应用DLTS时,还存在一些严重的问题:

(1) 如我们所见,少量的塑性形变便会产生 10^{15} 到 10^{16}cm^{-3} 的深陷阱(主要是点缺陷团)。掺杂应大大超过陷阱数,否则须考虑补偿作用。因此,弱形变最适于DLTS,但这样与敏感性较差的EPR的结果相比较就变得困难。

(2) 由于能带弯曲,扩展态缺陷附近能级位置在填充和空出过程中将会改变。此外,该效应与频率有关。由少量深能级引起的能带弯曲将掩盖许多浅能级(Shikin和Shikina,1988)。在任何情况下,必须分析由缺陷引起的和由Schottky势垒的耗尽区引起的能带弯曲的叠加。

(3) 由Figielski(1978)首先提出,此后经实验证实,扩展态缺陷的填充特性是时间的对数。这使得陷阱数的标定经常只能是近似的。

(4) 最后,杂质可能会使得结果混淆不清(Kronewitz和Schroeter,1987)。

由于以上这些问题,形变晶体的DLTS结果目前仅作为预检。尽管如此,通过对大量文献的比较,还是可以确定某些能级。n型形变硅($10^{15}-10^{16}\text{cm}^{-3}$P)的DLTS显示三个主峰,每个峰都具有其独有的特征。

E0.27eV*(=Omling等的B线,(1985))是两个突出谱峰之一,与之相联系的电子陷阱在1.6%应变后的估计浓度为 10^{14}cm^{-3}。对于E0.27eV和E0.55eV(D谱线),它们的短脉冲($\leqslant10^{-7}$s)填充行为是指数型(点缺陷的典型行为),只有在稍后的时间内才变为对数型。这明确表明它实际上是点缺陷,但位于随时间而作者的位错的空间电荷区内。E0.27和E0.55另一个共有的特性是,谱线形状可以和应变变宽极好地拟合(Omling等,1985)。

* E0.27(eV):离导带边0.27eV的电子陷阱;H0.1(eV):离价带边0.1eV的空穴陷阱。

E0.55 由于其极度依赖于温度的填充特性而显得独特:温度越低,E0.55 中心可荷电的比例就越小(Kisielowski-Kemmerich 和 Weber,1991)。因此采用 TSCAP(77K 时的填充脉冲),只有一部分 E0.55 可以被探测到。一些迹象表明,这部分可能是由产生 EPR 谱 Si-K1/K2 同样的缺陷引起的。

· p. 271 ·

E0.55 中心数强烈依赖于形变条件。它似乎控制位错相互作用(交割过程)的发生(Kimerling 等,1981)。

在 E0.27eV 和 E0.55eV 之间存在第二个峰(C 谱线),由多条相互交叠的谱线(E0.42eV 和 E0.48eV)构成。谱线形状和填充特性现在都还不清楚。这个峰是形变硅中热稳定性最好的 DLTS 峰。

尽管 p 型形变硅禁带下半部包含的陷阱数是上半部的 5 倍,但对它的研究的广度不如 n 型硅。空穴陷阱谱由一大群相互交叠的峰构成(Kimerling 和 Patel,1979)。相关中心的总密度($\approx 3\times10^{15}cm^{-3}$)与长自旋晶格弛豫时间的 EPR 中心(即点缺陷团)密度符合得很好。退火后,在 H0.33eV 处还留下越高宽峰。一些研究者认为这是位错造成的。光-EPR 显示在导带下从 0.82 到 0.66eV 的能量范围内大约 $2.5\times10^{15}cm^{-3}$的电子都会被激发。因此,在 $\varepsilon=2.7\%$的能量范围内,提高的空穴陷阱(受主)数用 DLTS 和 EPR 测定的是一致的。如果将热稳定性作为某种缺陷与位错存在相关性的指标,则电子陷阱 E0.42/E0.48eV 和 $E_v+0.33eV$ 附近的空穴陷阱是最值得研究的。

值得注意的是 EPR 谱强度对掺杂的依赖性(Kisielowski 等,1991)。如果我们假设在 $10^{17}cm^{-3}$p 型到 $10^{17}cm^{-3}$n 型的掺杂范围内,塑性形变产生同一类型的缺陷,便可以确定费米能级的位置,在此位置缺陷进入或脱离顺磁电荷态。由于室温下掺杂晶体的高电导率,以致有些问题限制这个方法的精确性。通常,在室温慢通道探测到的点缺陷必须在 24K 的绝热快通道中测定。位错相关中心 Si-Y 和 Si-K1/K2 是在 8K 的绝热快通道中被测量的。结果如下:在掺磷和掺锗的掺杂量超过 $3\times10^{15}cm^{-3}$的临界掺杂量,两类顺磁中心的自旋密度都明显下降。在临界值之内,点状缺陷和位错相关缺陷的行为有些区别:

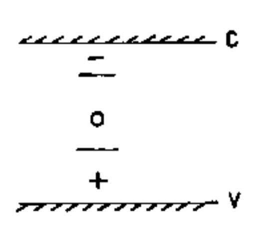


图 6-12 两性缺陷的能级(示意图)。如果费米能级在中间,缺陷为中性。只在一种电荷态下,缺陷才为 EPR 活性。C,V:分别为导带和价带边

顺磁电荷态的点缺陷密度从 p 型掺杂向不掺杂材料再向 n 型掺杂降低。与其大不相同,位错中心 Si-Y 的密度保持恒定。原因如下:所有形变诱发的中心可以认为至少有三个不同的电荷态(图 6-12)。只有当费米能级位于其 0/−和−/0 能级之间时,这些中心才有顺磁性。很明显,掺杂在$+/-3\times10^{15}cm^{-3}$附近时,大多数的费米能级正好通过这些能级。对于点缺陷,这些能级的位置根据缺陷类型的不同而有所区别;当 E_F 从禁带的下半部移入上半部时,中心总数的下降反映了这样一个事实:多数类型的点缺陷中心的特征能级位于禁带的下半部分。遗憾的是,在形变晶体中,(局部)费米能级无法由掺杂计算出,而是以一种复杂的方式依赖于所有的缺陷,包括它们的空间分布。

· p. 272 ·

6.3.3 标志位错相关浅态的现象

6.3.3.1 光荧光(PL)

1976 年,Drozdov 等首先证明含位错的硅晶体显示出四条 PL 谱线(D1 到 D4),其光子能量在 0.812eV 到 1.000eV 之间。Sauer 等(1985)研究单轴应力的光谱响应,认为 D1 和 D2 事实上是由(四方)⟨100⟩轴任意取向的点缺陷中心引起的。另一方面,D3 和 D4 似乎和位错有关。

通过一些修正,可以令人信服地证实:当位错形态受高应力低温形变而变化时,谱线对出现了(Sauer 等人,1986)。我们以前说过,这个形变过程产生平行于三个⟨110⟩方向的线位错;螺位错的百分率大量增加,所有位错的分解宽度 d 都改变:即一部分增加,一部分降低($3nm \leqslant d \leqslant 12nm$)。这种位错形态的晶体出现由一系列复式声子的窄谱线构成的新谱线(D5),并取代谱线 D3 和 D4(图 6-13)。弱退火(200 到 360℃)将此谱线变回 D4(D3

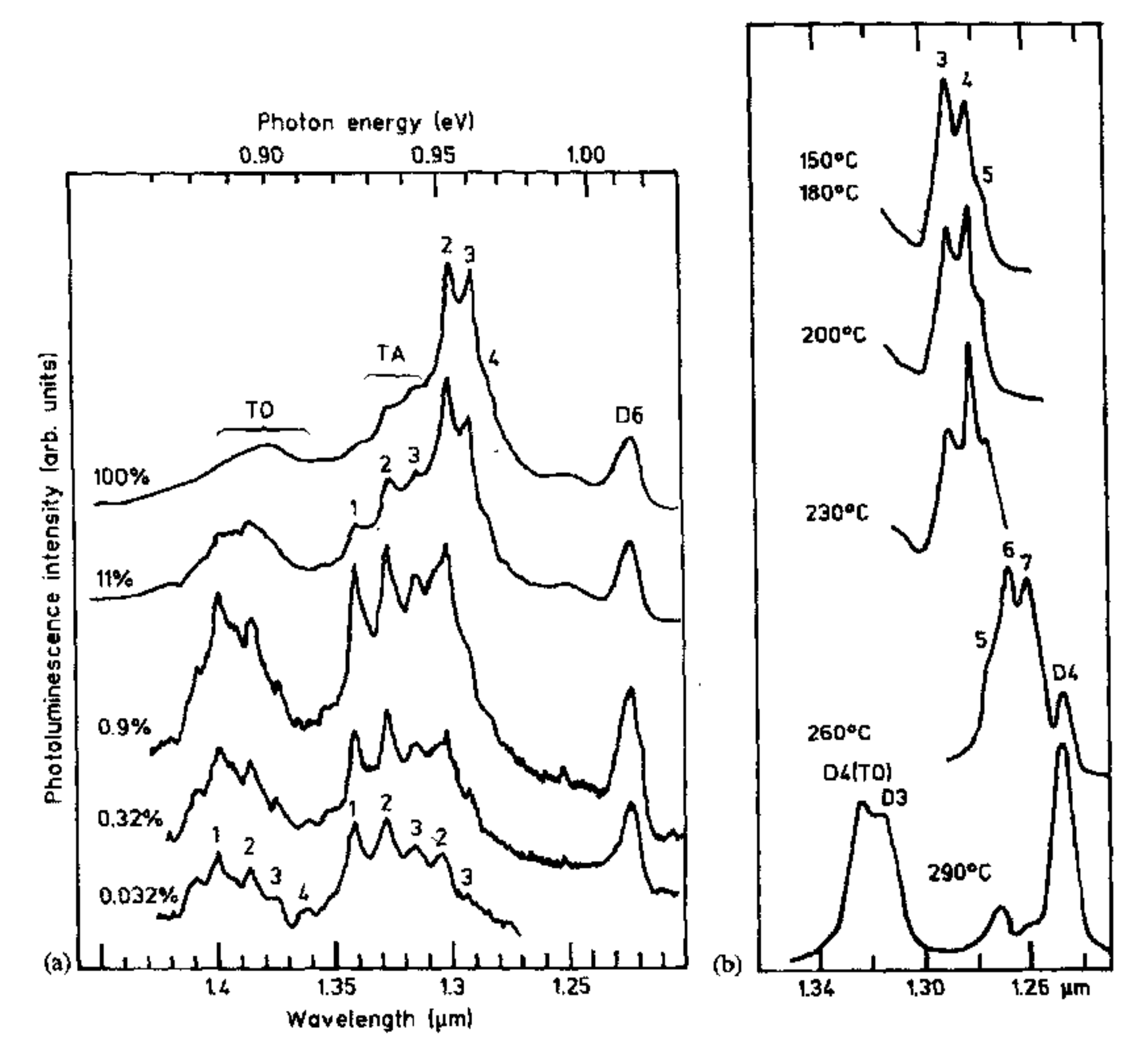


图 6-13 硅的光荧光。晶体发生两步形变。(a)激励的依赖关系;(b)等时退火(1 小时)时谱的变化。TO,TA:复式声子(Sauer 等,1986)

的一部分事实上是 D4 的复式声子)。经过这次退火,d 弛豫到其平衡值 d_0(5nm)。从对新谱线反应动力学的考虑,Sauer 等认为 PL 实际是施主-受主复合类型。我们可以看到与 Peierls 势能的周期性相对应,D5 系列的每一条谱线对应于某一 d 值。Sauer 等(1986)提出有关部分位错的施主与另一个部分位错的受主建的跃迁是复合过程的物理属性,两个部分位错间的相互作用取决于它们之间的距离。

此后,在高应力形变锗中发现相似的谱线(Lelikov 等,1989)。最近,采用特别的压缩轴,不需将位错作为一个整体移动,就可以增加或降低位错的分解宽度 d。这样就可以证明:当 d 减少时,谱线呈扇状向高能量的一边散布,反过来也一样(Lzotov 等,1990)。这就证实另一个关于特殊 PL 的模型:束缚于 90°部分位错的 Mott 型一维激子的复合。那些激子的能量将受到完成 60 位错的 30°部分位错应变场的影响。Lelikov 等(1989)估计伴生位错线的形变势能带中的电子和空穴的束缚能分别为 150 和 80meV(锗)。尽管如此,将光子能量与禁带宽度相比较,证明硅和锗中的位错或它的附近存在着浅态。

6.3.3.2 光学吸收

• p. 273 •

硅和砷化镓在塑性形变后,基本吸收边之前的光学吸收明显增加。Bazhenov 和 Krasilnikova(1986)计算了位错应变场中的局部禁带收缩(形变势)。对于砷化镓,其温度依赖性与观察到的吸收谱符合得很好(禁带收缩了 200meV),但是对于硅,只对晶体在 800℃退火后才成立,其后禁带收缩了 170meV。

6.3.3.3 微波电导率(MWC)

位错物理学中最吸引人的一个概念就是将位错作为埋于基体中的(金属)高导电率的一维导线来分析(并可能加以利用)。它的电阻率可以选择和控制。顺便说一句,D. M. Lee 等(1988)是在用镍缀饰直且平行的失配位错对时形成了这个概念,但这里的位错只是第二相的成核中心。

• p. 274 •

现在我们讨论的重点是纯净位错负载电流的能力(dc 或 ac)。多年来,在这一领域发表了大量的论文。最新的工作是由 Brohl 和其同事对 FZ 硅的研究(Brohl 和 Alexander, 1989;Brohl, 1990;Brohl 等,1990)。他们将点缺陷的重要作用和完全改变位错形貌可能性都包括在内。研究者在 800℃进行预形变($\varepsilon=1.6\%$),接着在同一温度下退火(16 小时)。如 EPR 和 DLTS 的结果所示,在这些基体中没有发现点缺陷(PD)中心。随后经 420℃的短时间形变(30 秒),位错变直并平行于〈110〉方向。因为位错只做了短距离的位移,此形变步骤只产生了少量的 PD。

这些残余 PD 的影响可通过在掺杂 $5\times10^{14}cm^{-3}$时单色光照射下的 MWC 显示出来,但是在 $4\times10^{15}cm^{-3}$的掺杂下,只有微弱影响("有效掺杂")。

由于位错形貌显著的各向异性,现在可以容易地证明 MWC 平行于位错。在 20K 以下,MWC(9GHz)可以与体内贡献部分分开,它比其它部分高出几个数量级(图 6-14)。

位错高应力形貌的弛豫降低了 MWC,并使此效应的各向异性和尺寸恢复到形变前的状态。

理解位错的关键是必须考察一定掺杂(n型或p型)的影响。严格地说,MWC取决于有效掺杂,即超过双性效应的点缺陷深能级的过剩化学掺杂。只有位错从掺杂原子处俘获的电子或空穴才会产生MWC。这一点已被Ossipyan对锗的精心实验证实了:中子嬗变掺杂产生的(任意分布的)掺杂原子——先是镓受主,接着是砷施主。电导性的变化与实际的有效掺杂是完全平行发展。Brohl(1990)在讨论他的实验结果时,将MWC归结于靠近导带边和价带边的浅能带电导率。作者通过定量地讨论,首先排除了沿着杂质能带的跳跃电导:既使所有的掺杂原子都集中在位错,它们之间的相互距离也过大而不会产生跳跃。接着,作者提出位错可能与两个能带相联系:一个靠近价带,当位错是中性时这能带是填满的;另一个靠近导带位错为中性时是空的。当较低能带接受空穴或者较高能带接受电子时,就产生了电导性,考虑后一种情况,假设所有在(中性)磷的EPR中缺少的电子都被位错接受了,可以计算出最高线电荷。对于一特定实验,q 为 $q \leqslant 1.4\times10^{-11}$ As · m^{-1}(相当于 8.5×10^5 电子/cm)。相应的能带弯曲为120meV。因为观察到了导电性,费米能级(与磷能级 E_c-45meV 重合)必然位于位错能带内。这表明最多不超过120meV的能带弯曲将位错能带抬升到磷能级之上,因此其距导带最多不超过165meV。这对于近价带的施主带也得到同样结果。

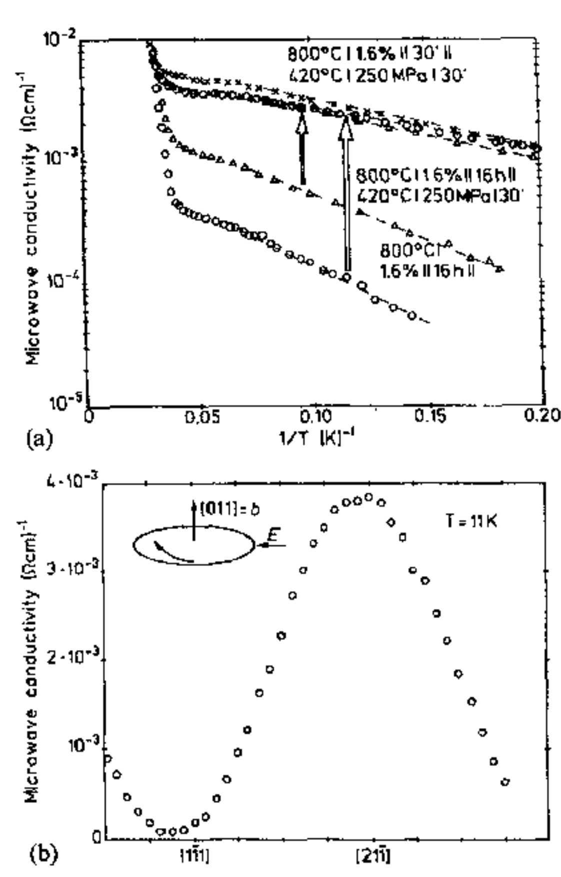


图6-14 n型(4.4×1015P)硅微波电导率。(a)下曲线:只在800℃预形变,800℃退火1小时;上曲线:另在420℃高应力下形变:○:与螺位错平行的电场;△、×:与刃位错平行的电场。(b)两步形变的晶体绕位错的伯格斯矢量旋转,当电场与滑移面平行时,电导率达到最高。

· p.275 ·

单色光照射的影响确定了与位错能带从磷原子争夺电子的深能级的位置:这些能态的占位极限是导带下0.60eV和0.85eV。

螺位错和60°位错的MWC的大小是相当的。在我们看来,这支持了MWC与弹性应变场有关而不是与位错核有关的观点。因为有限长度的位错段很可能是导电体,因此,要得到单个位错的导电率的定量数据是十分困难的。电子迁移率的下限估计为100cm²/Vs,研究者认为位错应变场的形变能是位错对载流子的吸引。但是荷电位错伴生的势能阱对载流子的横向限制也可以诱发价带顶部的定域空穴带和导带下方的一维共振态(图6-11)。

6.3.3.4　电偶极子自旋共振(EDSR)

Kveder 等(1984,1989)通过研究 n 型形变硅,发现了出微波场(9Ghz)电分量诱发的 Zeeman 项之间的跃迁。这类复合共振起源于自旋轨道相互作用,也取决于高的(带)电子迁移率。进一步的要求则是强的晶体场。在立方晶体中,晶体场局限于对称破坏的位错核区域。在考虑中的能带迁移率从 1.4K 观察到的效应可以看出。EDSR 可用一特别的各向异性来表征,由此可以推导载流子的运动方向。在 n 型硅中,只发现一种方向对应于 Lomer 位错的取向。电子属于 0.35eV 的一个能带。

最近,在高应力形变 p 型硅中也证明了有 EDSR 效应(Wattenbach 等,1990)。与 n 型晶体成对比,在此情况观察到多达 9 条谱线。但对比的分析还不全面,很明显有多种取向的位错是活化的。因此我们假定由 MWC 确定的、与 60°位错和螺位错相联系的浅能带与此有关。这意味着相对广泛扩展的波函数(垂直于位错线)受到足够的自旋轨道相互作用,以产生非常强的效应。

· p. 276 ·

位错金属沾污的影响

过去,人们多次讨论过是否半导体中位错的物理特性有可能受到杂质原子无意缀饰的影响。按理这些杂质应当被俘获在位错的应变场中或者作为新相沿位错线析出。最近,第一次报道了这方面的明确的实验结果,主要是关于过渡金属原子对硅中位错相关的光荧光(PL)(Higgs 等,1990a)和 EBIC 衬度(Higgs 等,1991;Wilshaw,1990)的影响。研究者们研究了外延层中的位错,和沾污在检测极限以下($<10^{11}cm^{-3}$)的极纯的形变晶体中的位错,以及采用背面镀 Cu,Ni 和 Fe 沾污后的上述形变晶体中的位错。在"纯净"状态下,未能探测到位错的 PL 谱和 EBIC 衬度。含低浓度铜($\approx 10^{13}cm^{-3}$)的材料出现强的 PL 和 EBIC 衬度。有趣的是,所研究的三种金属杂质都有几乎相同的作用。考虑 TEM 分析,存在两个沾污区域;分别位于表面上单层金属原子的下方和上方。只有在第二个区域才可以看到在部分位错处有沉淀物。PL 和 EBIC 衬度随着沾污的增强而增强,直到沾污达到 0.1 个单层。继续增加缀饰破坏了 PL(辐射复合),而 EBIC 衬度继续存在并增加直到位错出现沉淀物。研究者强调,金属杂质以各种方式直接或间接(通过其它位错相关的点缺陷)起作用都是可能的。

Peaker 等(1989)分析了金和铂对于被 Frank 部分位错包围的氧诱生堆垛层错(SF)的影响。研究对象是电活性缺陷浓度极低的硅气相外延层。在净化条件下产生 SF 后,可以观察到 PL 谱线 D1(参见 5.3.1 节)和 DLTS 的一个电子深能级(活化熵 0.415eV)。被金或铂沾污后,D1 的形状有些改变,陷阱位置逐渐移向禁带中央,无论金和铂都分别产生与点缺陷完全不同的陷阱。同时,SF 相关陷阱的俘获特性从点缺陷型变为对数型,这是扩展态缺陷的典型特性。从陷阱位置的逐渐变化,研究者得出结论,纯净 Frank 部分位错处的陷阱(415meV)受到附加的电活性中心的作用。这些中心的密度相当低(每 100 埃位错长度只有几个)。

· p. 277 ·

这些和其它一些实验结果引出一个基本问题:硅中的纯净位错是否电活性。自 Higgs 等(1990b)发现铜强烈地影响 Ge_xSi_{1-x}应变层中失配位错的产生以来,位错运动和增殖这

些过程似乎都受到缀饰的影响。

因为避免过渡金属对硅的任何可觉察的沾污都需要极度小心(Higgs 等,1990a),我们可以认为大多数实验用和实际应用的材料至少也含有少量缀饰的位错。因此,为了更好地理解纯净位错,进一步弄清楚低浓度杂质的作用是十分重要的。现在,便可以得出结论,位错特性测量明显地缺乏重复性可能是由这些效应引起。

6.3.4 锗

在这一节的开头就提到了表征 p 型锗的价带上 90meV 存在半填充带的 Hall 数据。一个关于形变 p 型锗的 DLTS 研究(Baumann 和 Schroeter,1983a)揭示由形变导致缺陷引起的四个高分辨率谱峰。其中一个表现出对数填充行为和 0.075eV 的空穴发射活化焓,我们尝试将它归结于由 Hall 数据推导的(E_v+0.09eV)位错能带所引起。另外两条 DLTS 谱线(H 0.27eV,H 0.19eV)被非常短的填充脉冲饱和,因此可用孤立的点缺陷中心来解释。第四条 DLTS 谱线(H 0.39eV)只有当形变温度低于 $0.6T_m$ 时才可观察到。这些热不稳定性和填充特性都表明,这个中心也是独立的点缺陷。其俘获截面积 $\sigma_h=10^{-19}$ cm^2,对于 3.3×10^7cm^{-2}的位错密度,对应于计算应变≈6×10^{-3},测定的中心密度为 $1.4\times10^{13}\cdot$cm^{-3}。

在 n 型锗中(Baumann 和 Schroeter,1983b),420℃形变后存在单个的宽的且非对称的 DLTS 峰。经 580℃的退火,其幅度降低达一个数量级。陷阱位置是(E_c-0.20eV)——与空穴陷阱 H0.39eV 的位置重合。退火以后,填充特性清楚表明此电子陷阱为一孤立的点缺陷,退火以前,填充特性复杂,很可能表明此处大多数缺陷受到荷电位错势垒的影响。退火消除的是这部分缺陷。

还有,Hall 效应的数据(Schroeter 等,1980)表明,当形变温度低于 $0.6T_m$ 时,空穴密度突然大量增加(当然,临界温度一定程度上依赖于形变后的冷却过程)。

锗形变后,在缺陷谱发现的一些现象在总体上与硅的情形相似:存在多个深能级,其中多数位于禁带的下半部。绝大多数——如果不是全部并不直接与位错相联系。当温度高于(绝对)熔化温度的 60%时,相当一部分点缺陷中心变得不稳定。位错会产生浅能级。

6.3.5 砷化镓

在高集成度半导体器件上应用半绝缘 GaAs 的一个主要难题是芯片电参数分布的不均匀性,这不均匀性经常与位错的分布有关。为确定分布不均匀性的起因是位错与缺陷间的相互作用,还是位错本身的电特性,这一问题使得对塑性形变砷化镓中位错的研究非常活跃。

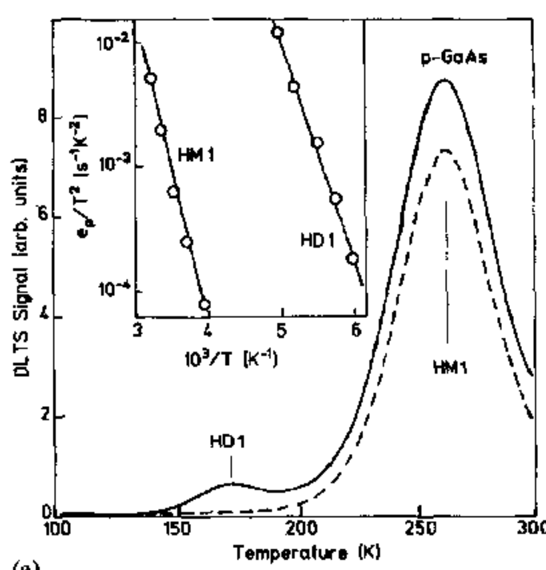
· p. 278 ·

从元素半导体进至化合物半导体,如果要比较不同研究者的实验结果,需要了解的材料参数便增加了。采用不同方法生长的晶体产生相当不同的缺陷组合;缺陷类型的确增加了,新缺陷中最突出的就是反位缺陷(AD)As_{Ga}和 Ga_{As},还有,位错类型数加倍了(对比 6.2 节)。

总结这方面的文献得到这样的印象:所有的研究者一致认为塑性形变最显著的影响是 n 型 GaAs 中自由电子密度的大量下降,它与塑性形变成比例(Gerthsen,1986;Sueza-

wa 和 Sumino,1986;Skowronski 等,1987;Wosinski 和 Figielski,1989)[$\varepsilon=3\%$时,$\triangle n=-(2\sim6)\times10^{16}cm^{-3}$)]。

光学 DLTS 确定受主大约在 $E_v+0.45eV$ 处(Skoweonski 等,1987),其它研究者利用别的方法分别得到 $E_v+0.38eV$(Gerthsen,1986)和 $E_v+0.37eV$(Wosinski,1989)。在 n 型材料中受主补偿浅施主,但在形变 p 型 GaAs 中,受主的位置太深而不会对自由空穴浓度有大的影响。在半绝缘(SI)GaAs 中,受主一定程度上降低了费米能级,将双施主 EL2 转变为顺磁荷电态(EL2)。尽管人们作了巨大的努力,还是未能确定 EL2 的原子结构,但人们都相信其中包含一个阴离子的 $AD As_{Ga}$,它本身会产生四线 EPR 谱的特征谱。此谱线随应变 ε 的增加而增加,以前认为这是位错运动产生 EL2 缺陷的证据。稍后出现了一些疑问,因为增加的缺陷并没有出现 EL2 特有的光淬灭性(Omling 等,1986)。因此,现在的观点是形变导致受主引起的费米能级位移只改变了一部分形变前就存在的 EL2 缺陷的荷电态。但是,这也似乎不是一个完整的答案。最近,Faralsa(1989)对高 n 型掺杂($1.8\times10^{17}cm^{-3}$Si)的 GaAs 进行形变实验,该材料由 DLTS 证明并为其它研究者(Logowski 和 Gato,1982)共知的是没有 EL2 的。400℃下 3%的塑性形变后,DLTS 表明有 $1.3\times10^{15}cm^{-3}$的 EL2 缺陷。从不均匀补偿的观点看,这是一个下限,所以我们认为两种作用——离化和产生都对 AD 谱的增加产生影响,并对每种情况分别进行分析。



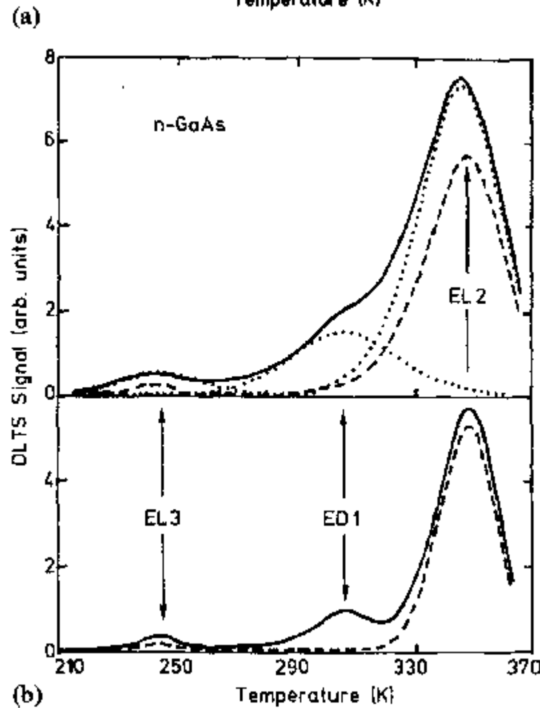


图 6-15 砷化镓 DLTS 谱。(a)p 型 GaAs。虚线:未形变;实线:2%塑填变(率窗 17/s,填充脉冲:1ms(Wosinski,1990));(b)n 型 GaAs(LEC)。虚线:未形变;实线:2.8%塑填变;率窗 5/s;填充脉冲:5ms(Wosinski,1990)]

3%形变后,Skowronski 等(1987)没有发现(其它)施主。Wosinski(Wosinski 和 Figielski,1989;Wosinski,1989)也是采用 DLTS,能够分别出两种只在塑性形变后才产生的新陷阱:电子陷阱 ED1($E_c-0.68eV$,$\sigma=10^{-4}cm^2$)和空穴陷阱 HD1($E_v+0.37eV$,$\sigma=2\times10^{-14}cm^2$)(图 6-15)。两种陷阱共同具有对数填充特性,而填充脉冲长度的变化可达六个数量级。这就是为何只能给出陷阱密度的下限的原因:对于 2.5×10^{15}和 2×10^{15}计算得 $8.5\times10^8cm^{-2}$位错密度。研究者从严格的对数填充特性与位错密

度和陷阱密度成比例得出结论，这些陷阱属于位错核(α 和 β 位错?)已证明 ED1 可起光生载流子的作用。

• p. 279 •

两种光学效应认为都与位错有密切的联系。第一种效应在减去 EL2 中心的中心间跃迁的影响后，涉及到基本吸收边附近的吸收带尾。此吸收带尾被多个研究者(Bazhenov 和 Krasilnikova，1986；Farvacque 等，1989；Skowronski 等，1987)发现并解释为由荷电位错附近的弹性应变或电场(Franz-Keldysh 效应)引起的禁带收缩。通过对比 n 型和 p 型 GaAs 中的带尾，Farvacque 等(1989)推断存在两个位错"带"，一个靠近价带，另一个位于禁带中央。将这想法延伸到光范性效应(REDG：辐射增强位错滑移)，研究者们并不认为是真正的(共有化)能带态，因为对位错运动活化有贡献的复合过程应在某些定域中心处发生。但是随电场而存在的空间电荷并不限于连续的线电荷。第二种光学效应是由 Suezawa 和 Sumino(1986)及 Farvacque 等检测到的 1.13eV 光子能量的光荧光能带，但是研究者对是否掺杂的意见却互相抵触。

最后，我们必须提到 GaAs 的塑性形变在 $\epsilon \approx 4\%$ 时开始有第二个 EPR 四线谱(像 $ADAs_{Ga}$ 谱一样)，并随应变增加而线性增长，在应变 10%时约为 $10^{17}cm^{-3}$(Wattenbach 等，1989)。此中心的各向异性比 As_{Ga} 的要复杂得多。Christoffel 等(1990)认为此谱线是由两种三角形砷间隙复合体引起的。我们在塑性形变 GaP 中也发现了同样的谱线(Palm 等，1991)。因为 Ga 是唯一有 3/2 原子自旋的元素(有足够高的浓度的话)，我们可以肯定那是 $ADGa_{As}$ 的谱线。较低的对称性可能是由 John-Teller 效应(Krueger 和 Alexander，1991)引起的。总结：在塑性形变 GaAs 中，存在两种类型、浓度相当的反位缺陷。

• p. 280 •

6.3.6 $A^{II}B^{VI}$ 化合物

半导体中，Zn 和 Cd 与周期表第六族的阴离子(O，S，Se，Te)构成的化合物* 在塑性形变的电学效应方面是十分独特的。晶体结构(立方闪锌矿和六方纤锌矿)都是由具有完全杂化坐标的四面体族原子构成的。位错形貌与 $A^{III}B^{V}$ 化合物中的相同，唯一的不同是在纤锌矿型晶体中，只存在一个密排滑移面(0001)，而不是闪锌矿中的四个(111)。但是 $A^{II}B^{VI}$ 化合物晶体中，刃型分量的位错带大量的电荷(多至每一晶格平面一个基本电荷)。

这导致许多密切相关的效应。下面的概述主要是根据最近 Ossipyan 等作的论述(1986)。

在谈及这些效应之前，我们先讨论位错电荷的起源。第一个概念涉及到化合物的(部分)离子键合：在所有(理想和部分)位错核中，同种类型的一排离子将带净余电荷，尽管因为可能重组，此电荷值并不一定与未受扰动的厚晶体中一排同种离子具有相同的值(在部分位错情形，荷电的晶体表面会提供一些线索)。细致的考虑得出理想 60°滑移位错每晶格平面带 $\pm(3e^*/4b)$ 电荷，e^* 是晶格中一个离子的有效电荷。对 $0.28 \leqslant e^*/e \leqslant 0.52$(Phillips 和 Vechten，1969)这一系列化合物，它们的固有位错电荷为$(0.2-0.4)e/b$。实验测定的暗场运动位错的线电荷在 0.12 到 $0.7e/b$ 间变化，且所有 n 型晶体中都是负值，迄今只在 p 型材

* 只有七种这样的化合物，因为 CdO 是 NaCl 型化合物。

料(ZnTe)中测得为正值。因此位错核中原子的固有离子电荷必须被考虑在内，但它并不是位错效应的决定因素。这可由线电荷 q 对光照的依赖关系清楚地来描述。

另一个假设是荷电点缺陷在运动时被位错收集。这点主要也因光照的影响而不考虑在内。

可以忽略由运动位错的电场引起的自由载流子，因为未观察到屏蔽线电荷(注意对比 Huston(1983)有不同的意见)。最后，载流子作为位错线电荷的来源，被与位错核相联系的深陷阱能级俘获。在这种情形下，电荷的符号并不一定与特定位错的离子类型相关；更确切地如实验结果所示，位错似乎像通常一样作为多数载流子的陷阱。Ossipyan 等人(1986)采用公认的参数，在 Read 某些的基础上，计算了具有 $10^{15}cm^{-3}$浅施主的 ZnSe 中理想 Se(g) 60°位错的电荷值为(-0.6×10^{-10}C/m)，发现其小于实验值(-2×10^{-10}C/m)。

• p. 281 •

从这一现象及其它现象出发，研究者得出结论：就位错电子态的占据情况而言，$A^{II}B^{VI}$化合物中的运动位错与电子子系统之间并不存在热平衡。他们概括出一个与荷电点缺陷相互作用的荷电位错模型(位错刚开始运动时，电荷是离子性电荷)。位错可能从那些点缺陷处俘获电子(或空穴)。另一方面，电子有可能(热协助)隧道穿过位错周围的势垒进入导带。位错在它的路径上将带动态平衡电荷(Kirichenko 等，1978；Petrenko 和 Whitworth，1980)，对于上面提到的情形，相当于 $q=1.67\times10^{-10}$C/m。比较俘获速率和发射速度，得到 q 随位错速度 v 的增加而对数增加。事实上，q 与应变速度之间这样的关系是在应变速度超过 $10^{-6}s^{-1}$的情形时存在的。对于低于此值的应变速度，该理论不适用，因为这些屏蔽电荷(由离化的浅中心构成)随位错运动。

实验

揭示位错电荷的实验可分成两类：外界影响(光照、电场、载流子注入)改变形变晶体的屈服应力；或者在形变过程中，像电荷从晶体的一个侧面流到对面(位错电流)一样诱发电效应，使电导率或者发光发生变化。在这儿我们描述每一类中的一个实验。宏观上，只有在正和负位错传输的净电荷之间有差异，才能观察到与位错相联系的电荷流(Ossipyan 和 Detrenko，1975)。因为 $A^{II}B^{VI}$化合物中两类位错的电荷符号是一样的，只有电荷量或者位错数与平均位错移动距离的乘积存在差异。幸运的是，A(g)和 B(g)位错的迁移率几乎都相差很大，所以实际上其中一种类型便决定了电荷流。这样便可能测量位错电荷流。对于低电阻率样品，必须十分小心，因为此处可动载流子引起的屏蔽会减少传输的有效电荷。在位错电流的基础上，对把形变晶体浸入汞中会降低屈服应力(通过避免表面电荷)和在侧面加电场也会影响晶体屈服应力(电范性效应)便十分容易理解。

讨论的第二个重要实验是在形变过程中，光照导致的屈服应力突然和可逆改变[光范性效应 PPE(Ossipyan 和 Savchenko，1968)]。在大多数情形下，屈服应力会增加(多至两倍)——正 PPE——但负 PPE 的情形也存在。Takeuchi 等(1983)对于 $A^{II}B^{VI}$化合物中 PPE 作了内容丰富的评述。PPE 的性质还不清楚，我们将在 6.5.5 节中讨论。但是光照会改变位错电荷是不容置疑的。已证明谱线对于位错电荷 q 和 PPE 的依赖关系实际上是完全一样的，最大的效应是由稍低于各自禁带能量的光子产生。此外，在 q 和屈服应力之间存在线性关系(Petrenko 和 Whitworth，1980)。

• p. 282 •

形变导致发光

CdS 和 CdSe，与其它半导体不同，直到液氦温度都保持柔性。这使得这些化合物十分适合形变过程的光学原位分析。微弱的热扰动延长了位错活动的原生产物的寿命，便能更好地将与点缺陷相关的缺陷及与位错相关的缺陷区别开。Tarbaev 等(1988)在低温下的 CdS 和 CdSe 晶体施加非常小的应变(10^{-4}数量级)，然后测量光学吸收谱和发光谱；通过应用扫描电子显微镜(SEM)的阴极发光(CL)模，发光能力可直接归结为滑移带引起的：不仅在位错腐蚀坑附近发现了发光现象，而且很清楚地出现位错痕迹。

研究者们在吸收谱和发光谱中都发现了相应波长的新谱峰。他们将这些归结为一类特殊点缺陷复合体的电子态之间的光学跃迁。压电谱研究揭示电子态具有 Cs 对称性，缺陷很可能也是如此。所有由塑性形变引起的晶体光学变异，在晶体在室温下放置一段时间后都会消失。

研究高形变度的发光(L)现象，发现非辐射这些必定会被运动位错消灭，同时产生上面提到的新的 L 中心，结果形变使晶体的发射效率上升。已获得 CdS 中运动位错过后的 PL 谱；发射光极化方向的电畴结构证明了复合中心的结集行为。研究者已描述了有关这些中心的一个模型(Ossipyan 等，1987)。

对于 CdTe，已进行了大量的实验以探测可能出现的深位错核态，并测定填满的位置。根据 Mueller(1982)和 Hassen 等(1983)的 n-和 p-CdTe 的热能和 Hall 效应数据来说明 CdTe 中由形变引起的缺陷能级 $E_v+(0.3\cdots0.4\text{eV})$。Gelsdof 和 Schroeter(1984)对 n-CdTe 的 DLTS 测量揭示了塑性形变后在 $E_c-0.72\text{eV}$ 处禁带中央的一条谱线。因为此谱线的陷阱密度比可能存在的位错核态的密度高一个数量级，此能级认为是由形变导致点缺陷引起的。Zoth(1986)在形变的 p-CdTe 中探测到一条在 $E_v+0.7\text{eV}$ 处的谱线。其陷阱密度大约为可能位错核态的 1/10，并可能与后者相关。由 Zoth 和 Gelsdorf 观察到的缺陷能级最近被 Nitecki 和 Labusch(1988)用光电容方法证实，还证实了两个缺陷能级的填充因子对时间的对数依赖关系。Zoth 的结果与理论分析预测(Teichler 和 Groehlich，1987)(对比 6.4 节)一致，理论预测的 Cd(g)部分位错核态的能级位置可达 E_c 下 0.68eV(Te(g)部分位错的能级可达 E_v 上 0.15eV)。

6.4　位错电子能级的理论研究

• p. 283 •

最近 10 年，人们进行了许多理论研究以确定由位错引入半导体禁带中可能的深电子能级位置。能级的位置强烈地依赖于位错核中原子和价键的排列，因此能级计算与位错核结构模拟这两方面的研究是紧密地联系在一起的。此节重要的问题有：位错核中具体的原子分布；对于一给定分布的电子深能级结构；同一位错不同核构型的相对稳定性；理想位错中局部不完整的形成能、原子结构和电子能级位置。晶格中位错的引入改变了整个系统的形态这一事实强烈地影响着此领域的理论发展。这样就不能用完整晶格中的局部扰动来简单地表征位错，而对于点缺陷或甚至表面，用这方法通常是可能的。

6.4.1　位错核结构计算

现有的关于位错核原子排列的知识都来自计算机模拟。位错核结构是作为原子位置

函数的总能量数值最小化来决定的。如 Marklund(1980)首先应用模拟于位错问题的研究中,其中利用了这样一些事实,即沿位错线的分布是周期性的,和根据弹性形变场,已知这些原子位置离位错核是足够远的。正因为如此,可以通过详细说明位错附近一扁平柱形区域(厚度为垂直位错线 1 至 2 个原子层)内的原子位置,来描述整个原子模式。此扁平区域通常包含 30 到几百个隐埋于弹性形变晶格中的原子。

大多数位错核结构模拟都是采用了在"价键力场"中将系统能量模型化的方法。这对于表征不同位错核构型的符号有很大的影响。金刚石结构的价键力场取决于原子配位数固定为 4 的相邻原子间存在的共价键。人们根据这些键的形变,即价键拉伸和价键弯曲,来描述对原子阵列的结构能模型化。为了能够对配位数较低的原子使用这些模型,必须同时引入悬挂键和断裂键的概念。这一概念暗示了"形变"键和"断裂"键之间的定性差别,形变键在形变增加时,受到大的回复力作用,而断裂键并不受到任何回复力的影响。这儿一个很重要的参数是价键断裂能,即断裂键的渐进能量值,它衡量是否在能量上价键形变比价键断裂更有利。

• p. 284 •

对同一个位错,人们在断裂键和形变键之间的差异方面建立了不同的位错核构型,这些位错的断裂键和悬挂键的密度和分布各不相同。当弹性远场延伸至位错核区域时,所谓的未重组构型包含与几何位置所需要一样多的悬挂键。从这些变异体中,原子轻度位移。重组相邻的悬挂键对,可得到较低悬挂键密度的构型,因此,因晶格形变能的增加而得到共价键能。根据悬挂键的密度来对位错核的构型分类是十分重要的,因为电子理论计算表明对于迄今已研究过的位错,只有带悬挂键的位错核才产生电子深能级。理论研究主要集中于滑移型部分位错,因为根据弱射束电子显微观察,这类位错占主要地位。对于 Si 和 Ge,30°和 90°部分位错是研究重点,它们是由 60°理想位错和螺位错分解产生的。未重组和完全重组的位错核构型也是研究的对象,如图 6-16 所示。伴随着重组的是对称性的改变,即 30°部分位错沿位错方向平移周期加倍,并打破了垂直于 90°部分位错的镜象对称。这样除了断裂键的密度之外,还可以根据对称性来区分不同的位错核构型。考虑到 Si 和

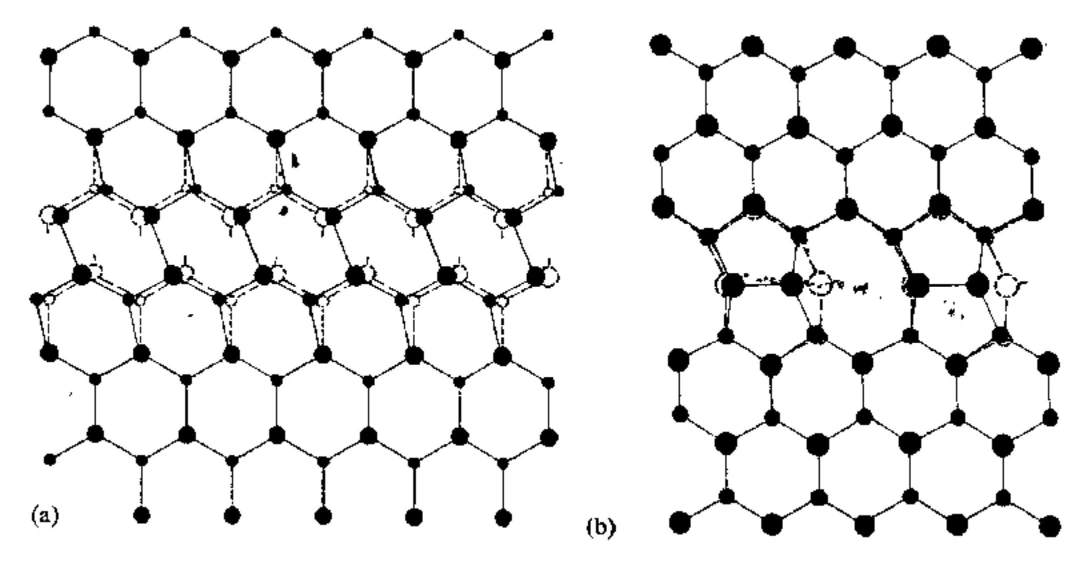


图 6-16 硅中(a)重组的 90°部分位错和(b)重组 30°部分位错的滑移面内的原子排列(虚线:未重组构型)

Ge 的部分过渡重组构型(Jones 和 Marklund,1980;Veth 和 Teichler,1984),人们还研究了 60°部分位错。此外,研究的还有 GaAs 和 CdTe 中未重组 30°和 90°滑移型部分位错。但是在下面讨论的重点是元素半导体,关于化合物半导体的晶格将在此节的末尾讨论。

6.4.2 位错的电子深能级

· p. 285 ·

位错深能级的理论计算可通过将含位错晶体的计算能量谱与理想晶体的相比较,得出由位错引入的能级。这样的方法似乎是必不可少的,因为如前所述,由位错引起的形貌变化使得不能用微扰方法来处理。经过如前所述的价键力场模拟这类充分的研究,减少了含位错晶体的原子位置。采用不同的价键力场模拟,对于能级位置,并未发现有大的影响。为了仿照 Hamiltonian 模式,可采用的方法有紧束缚内插法(Jones,1977;Marklund,1979;Jones 和 Marklund,1980;Veth 和 Teichler,1984),或者更先进的 LCAO 方法(Northrup 等,1981;Chelikowsky,1982;Teichler 和 Marheine,1987;Wang 和 Teichler,1989),或者较简单的扩展 Hueckel 近似(Alstrup 和 Marklund,1977;Lodge 等,1984)。几何模型有多种,从典型的由 700--1500 个原子构成,包含一个位错的球形聚集团(Jones,1977)到超级晶胞近似(Marklund,1979;Northrup 等,1981;Chelikowsky,1982;Lodge 等,1984;Wang 和 Teichler,1989),即隐埋于超级晶胞中(晶胞尺寸为垂直于位错的平面内包含约 50~200 个原子)具有交替伯格斯矢量的位错对周期性地反复出现。最后是在无限晶体中孤立位错的研究(Veth 和 Teichler,1984;Teichler 和 Marheine,1987)。利用超级晶胞方法,周期性晶格的总的平移对称性得以恢复(尽管平移单元非常大),这样就可以应用通常熟知的用于研究晶格的方法来评价电子能级结构。在其它研究中,应用了连续片断(continued-fraction)递归方法计算位错处的能级谱,正如 Jones(1977)引入这一领域并被 Veth 和 Teichler 进一步发展的那样。

因为沿位错线的平移对称性,位错核中的束缚态与一维 Bloch 类波能态结合,能级分裂成一维能带。理论研究的细节表明 Si 中 30°滑移型部分位错的重组核构型在禁带中不存在深能级(Chelikowsky,1982;Veth 和 Teichler,1984)。相应的 90°部分位错存在同样情况(Veth 和 Teichler,1984;Lodge 等,1989)——可能在能带边附近存在浅能级(Chelikowsk 和 Spence,1984)—— 在 Ge 中这些位错有同样情况(Veth 和 Teichler,1984)。对于未重组的 30°滑移型部分位错,可以预测存在一个束缚态能态,它覆盖了至少大部分甚至全部的禁带(Marklund,1979;Veth 和 Teichler,1984)。对于 Si 中未重组的 90°部分位错,可以推导出存在两个能带(Teichler 和 Markeine,1987;Wang 和 Teichler,1989);一个较低的充满电子的能带靠近价带边 E_v,和一个较高的一直可达到导带的空带。90°部分位错的两个能带反映了在位错每周期长度的两个悬挂键。这两个能带被中心在 E_v 上 0.2eV 附近、宽 0.05eV 的能带隙分开(先前提到的紧束缚方法预测 Ge 和 Si 中部分位错在 E_v 附近有两个部分填充的、宽 0.5eV 的窄能带,但此结果是由于紧束缚方法中低估了相邻悬挂键之间的相互作用)。对于在 Ge 和 Si 中 60°滑移型部分位错,发现了一个部分重组的带悬挂键的构型(Jones 和 Marklund,1980;Veth 和 Teichler,1984),其能级在禁带中,而重组的构型在禁带中没有深能级(Veth 和 Teichler,1984)。此外,在硅中发现一种具有极度张力键的"弱"重组构型,它是从导带分裂出来的空束缚态(Jones 和 Marklund,1980;

Veth 和 Teichler,1984),在 E_v 上约 0.8eV。而在锗中,这个空束缚态变成导带谐振(Veth 和 Teichler,1984)。

• p. 286 •

6.4.3 位错核价键的重组和重组缺陷

在 Marklund 的早期研究(1979)中就意识到带悬挂键和无悬挂键构型的电子谱的显著不同,这立刻促进了对不同类型位错核构型之间能量差异的尝试计算。在价键力场描述的体系中,特别要求正确估计价键断裂能。除了这数值不确定外,还存在别的困难:尽管不同的价键力场模型的原子结构大致相同,但是从这些模型预测到不同的晶格形变能。表 6-1 列出了由不同的价键力场推导出的重组与未重组构型间的能量差异,$\Delta E = E_{unrec} - E_{rec}$。表 6-1 中的悬挂键能 E_{db}是价键断裂能的一半。数据的分散反映了这样一个事实:建立不同的价键力场模型是为了有效地模拟形变系统的不同特征。Keating(1966)模型的原始形式,结合由 Koizumi 和 Ninomiya(1978)对这模型非简谐归纳,适用于计算位错核中弹性长波长形变,但是对位错核中的短波长形变能计算过高。修正的势能值(Baraff 等,1980;Mauger 等,1987)能较好地描述短波长形变能,却低估了弹性场中的能量。适用于两个形变区域的模型有:Weber(1977)价键电荷模型或 Lifson-Warshel 势能(Lodge 等人,1987),它们对于晶格形变能提供最可靠的计算值。

表 6-1 重组与未重组构型间的能量差异 $\Delta E = E_{unrec} - E_{rec}$(每线长 b_0)

Dislocation	ΔE, (eV)		Structure energy model
	Si	Ge	
90°glide-set partial	$2E_{db} - 1.7$		Orig. Keating[a]
	$2E_{db} - 1.6$	$2E_{db} - 1.5$	Orig. Keating[b]
	$2E_{db} - 0.6$	—	Mod. Keating[c]
	$2E_{db} - 1.7$	—	Lifson Warshel[d]
	$2E_{db} - 1.03$	$2E_{db} - 0.98$	Bond charge[e]
	0.45		Tersoff[f]
30° glide-set partial	$E_{db} - 0.25$	-	Anh. Keating[a]
	$E_{db} - 0.17$	$E_{db} - 0.15$	Anh. Keating[b]
	$E_{cb} - 0.1$	—	Mod. Keating[c]
	$E_{db} - 0.23$	$E_{db} - 0.22$	Bond sharge[e]
	0.55	--	Tersoff[f]
60° glide-set partial[g]	$2E_{db} - 1.5$	$2E_{db} - 1.4$	Anh. Keating[b]

a Marklund(1980); b Veth and Teichler(1984); c Marklund(1981); d Lodge et al.(1984); e Trinczek(1990); f Heggie and Jones(1987); g 指的是"弱"重组与"完全"重组 60°部分位错核之差。

• p. 287 •

因为悬挂键能,E_{db},必须用间接方法来推导,主要由电子理论推算。共价键合具有电子性质。对于硅,E_{db}的估计值从早期的 0.5eV(Marklund)为下限变到较近得到的值,约 1.75eV(Lodge 等,1984)和 2.05eV(Teichler,1990),后一个估计值指的是没有悬挂键与环境的剩余相互作用时的价键断裂能。剩余的相互作用取决于原子结构的几何形状,对于每一种缺陷须分别确定。对于硅中 90°滑移型部分位错的悬挂键,最近采用量子化学

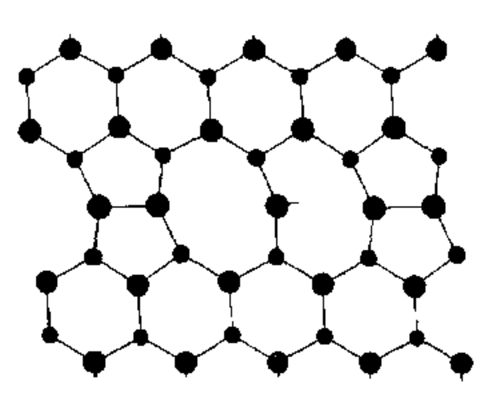
LCAO 模型(Teichler,1984),推导出有效 $E_{db}\approx1.35$eV,下降了约 0.7eV。锗的 E_{db}估计值在文献中并不常见,但是提供比较内聚能,有理由认为锗中的 E_{db}低于硅中的 E_{db}。与这一假设相同,估计锗中无剩余相互作用的价键断裂能为 1.65eV(Teichler,1990)。对于锗中 90°滑移型部分位错、通过残余相互作用,此能量值大约降低 0.5eV(Teichler,1989a)。

对于表 6-1 中由价键-电荷模型和 Lifson-Warshel 势能计算得出的晶格形变能(前面提到过,比 Keating 数据更可靠),有效 E_{db}值在 1eV(或更大)的数量级,表明对于所有的迄今考虑过的部分位错,重组变体与未重组的相比,在能量上更为有利。这意味着无缺陷构型的位错的稳定变体并不在禁带中产生任何电子深能级。在硅中根据上面给出的 E_{db}估计值,似乎情况正是如此,且与实验观察一致(参见 6.3.1 节,6.3.2 节)。对于锗,目前数据还不够清楚,不足以排除有深能级滑移部分位错存在的可能性。

Heggie 和 Jones(1987)对于硅中 90°部分位错的研究(也包括表 6-1)超出了价键力场模型,采用了 Tersoff 的原子间势。建立此原子间势模型,特别是对比具有不同配位数的结构,如 f.c.c. 或 s.c. 硅,并根据重组和未重组变体的总能量而不需涉及价键断裂的概念。但是须审慎对待推导出来的能量值,因为 Tersoff 的模型在正确地模拟形变系统弹性远场中的形变能方面存在困难(Teichler,1989b),同时预测了不同空位构型的一个令人怀疑的排列(Heggie 和 Jones,1987)。采用硅的这个经验模型(和类似模型)的其它困难,可从 Duesbery 等最近对位错核研究(1991)中看到。如果将所有因素都考虑在内,我们可以说,Tersoff 模型得到的 90°滑移部分位错的无深能级重组构型在硅中作为一稳定的变体存在。这与价键力场方法得到的结果一致。

• p. 288 •

对于已讨论过的位错导致电子深能级的理论研究,并没有明确考虑有限原子内库仑积分 U 的作用。Usadel 和 Schroeter(1978)在一个用于模拟未分解 60°混合位错的唯象模型中考虑了有限 U 对位错能级谱的影响。他们在位错态一维窄能带的类电子和类空穴激发态之间发现了 Hubbard 型能级分裂,并证明如果假设 $U\approx0.3$eV,绝大多数的形变锗的 Hall 效应数据都可以拟合($U\approx3.6$eV 也有一系列的实验数据)。但是这个模型不可能成功地拟合硅数据。除了这个定量方法以外,Grazhulis(1979)通过假定电子和空穴激发态之间存在 Hubbard 分裂,对于有限 U 对位错激发谱的影响进行了定性讨论。应用这些理论在上述的 30°和 90°滑移部分位错的单电子定量结果,可以看出对有限 U 应有重要的影响。这对于空电子态和满电子态之间小能隙的未重组 90°部分位错来说,也是可以预料的。对于重组的部分位错,满态和空态之间的间隙太大,不足以推论有限 U 的影响。同时未重组 30°部分位错与重组的相比非常不稳定,表明这些变体几乎不可能用实验证实。


图 6-17　30°部分位错的重组缺陷

位错核价键重组的实验结果提出了是否重组位错上的带悬挂键缺陷可以解释重组位错的电子活性。这些可能的缺陷,如:重组部分位错的定域重组缺陷(RD)(如图 6-17 所示)、RD 与其它的不完整性如图 6-18 所示的位错核中的空位或弯曲一起构成的复合体,或者位错核中的空

位。如6.3.1节讨论的，与空位构成的复合体中和30°部分位错上空位团中的空位与RD具有准确的对称性可解释实验EPR谱，并可以解释观察到的由这些复合体的形成或分解引起的不同EPR活性中心之间的转化(Kisielowski-Kemmerich等，1985；Kisielowski-Kemmerich，1989；1990)。

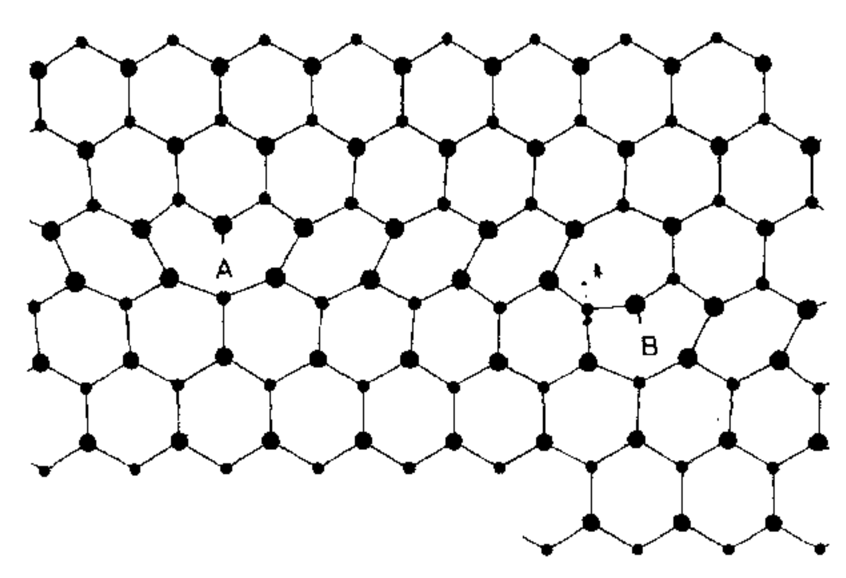


图6-18 (硅中)重组缺陷(A)和弯曲加重组缺陷的复合体(B)的重组90°部分位错滑移面的原子排列

RD和相应复合体的原子模型可通过与直线性位错情形相似的计算机模拟来建立，例如，通过在一含位错的晶体中埋入一含局部位错的原子团或在含位错晶体的位错核中有周期排列缺陷来研究。利用这样的方法，最近用LCAO模型证明了(Teichler，1990)空位对于30°滑移部分位错核有强的束缚能，在硅中约1.9eV(锗中1.5eV)，这也许可以解释由EPR测量预见的位错核中的高空位浓度(参见6.3.1节)。对于RD，弯曲和它们的一些复合体的形成能E^f的详细研究也都进行过。

• p.289 •

表6-2列出了由不同价键力场模型得到的这些缺陷的E^f计算值，它清楚地表明相当一部分，甚至绝大部分E^f来自悬挂键能E_{db}，因为除了30°滑移部分位错上的RD以外，局部缺陷都伴生着附加晶格形变能，这是由于晶格弛豫，重组键的局部断裂提供了能量增益。紧束缚计算证明这些缺陷的悬挂键深能级靠近E_v相应的值作为计算机松弛结构(computer-relaxedstructure)的值也纳入表6-2中。对于这些值，我们必须考虑到原子排列的包含会引起能级位置大的变化(Heggie和Jones，1983)。此外，有迹象表明硅中重组的90°滑移部分位错的RD能级可能移向禁带中央(Teichler，1989a；Heggie等，1989)，这是由于悬挂键与周围环境的相互作用，而在紧束缚方法中这点被忽略了。

与上述的位错在禁带中引入电子能级的情况对比，也存在位错与其它电活性中心结合形成非活性复合中心的情况。一个特别的例子就是硅中的P。根据Heggie等人最近对形变硅的理论研究，如果被重组的90°滑移部分位错核俘获的P与位错RD结合产生具有三重配位的P，则出现一个从能量上有利的构型。通过这一过程，悬挂键能级和P能级从禁带中消失。此外，P成为一有效的局部钉扎中心。

表 6-2　对于计算机松弛结构，由紧束缚计算得到的重组部分位错中局部缺陷的形成能 E^f 和电子能级位置 E_D

Defect	Si		Ge		Model
	E^f(eV)	(E_D-E_V)(eV)	E^f(eV)	(E_D-E_V)(eV)	
重组缺陷					
30°glide-set partial	$E_{db}-0.15$	0.15	$E_{db}-0.14$	0.20	Orig. Keating[a]
30°glide-set partial	$E_{db}+0.37$	0.22	$E_{db}+0.33$	0.02	Orig. Keating[a]
重组位错上的弯曲					
90° glide-set partial	0.72	无	0.65	无	Anh. Keating[a]
	0.14	—[d]	0.16	—	Orig. Keating[b]
	0.13	—	0.13	—	Bond charge[b]
重组位错上的弯曲对					
30°glide set partial	0.37	—	·	—	Mod. Keating[c]
30°glide-set partial	0.24	—	—		Tersoff[c]
30°glide-set partial	>1.1	—		—	Mod. Keating[c]
弯曲加 RD					
30°glide-set partial	$E_{db}+0.95$	-	$E_{db}-0.85$	0.12	Anh. Keating[a]
30°glide-set partial	$E_{db}+0.36$	−0.16	$E_{db}+0.36$	—	Orig. Keating[b]
30°glide-set partial	$E_{db}+0.26$	—	$E_{db}+0.25$	—	Bond charge[b]

a　Veth(1983)；　b　Trinczek(1990)；　c　Heggie and Jones(1987)；　d　—表示缺少估计值；"无"表示未发现能级。

• p. 290 •

6.4.4　浅位错能级

迄今，我们已讨论过能态限于位错核内的缺陷和位错的可能电子能级。超出这个范围，理论推测对于相应更多的扩展能态的浅能级：它们或者是与两个分解的部分位错间的堆垛层错带相联系的能态或被位错的弹性形变场俘获的电子和空穴能态(形变势能态)。推导得硅的堆垛层错态的能级在价带上 0.1eV 处(Marklund，1981；Lodge 等，1989)，因此不能解释实验观察到的深能级。形变势还会诱发浅能态，对于锗中未分解位错，理论预测电子态在导带下 0.1eV 处和空穴态在价带上约 0.02eV(Celli 等，1992；Claesson，1979)。硅中(Teichler，1975)和分解的位错(Winter，1978；Teichler，1979)相应的能级离带边更近。目前对形变锗样品的光荧光测量(参见 6.3.3 节)确实出现 0.15eV 和 0.08eV 的活化能(Lelikov 等，1989)，这可能是在导带下和价带上的浅能级引起的。对于塑性形变硅，微波电导率研究表明 p 型和 n 型材料中的热活化能分别为 0.07eV 和 0.08eV(Brohl 和 Alexander，1989)。然而这些可能存在的能级的来源以及它们与迄今研究过的形变势态相互间的关系还不清楚。

• p. 291 •

6.4.5　化合物中的位错深能级

对于化合物，理论研究主要是针对 GaAs 和 CdTe 中未重组的 30°和 90°滑移部分位错的位错核态进行的。在 AB 型化合物中，无缺陷未重组部分位错由位错核中成排的 A

型或B型悬挂键原子来表征(与元素半导体相比,位错构型增加了1倍)。因为在化合物中,电子转移发生在晶体内阴离子和阳离子之间(方向取决于是离子键为主还是以共价键为主)。如果位错核中的电荷分布不发生变化,位错中出现成排重荷电原子。依此来看,对于化合物中的位错,另一个问题是将位错附近的电荷分布模型化。在早期Jones等对GaAs(1981)、和Oeberg对CdTe(1981)的研究中,所有电荷再分布的影响都忽略了。在这种情况下,按照Martin的价键力场方法,位错核中原子排列的模拟是令所有原子采用体有效电荷。根据电子能级,对于元素半导体应用单电子紧束缚法。同时,推导出应用于CdTe(Teichler和Groehlich,1987;Marheine,1989)和GaAs(Myung,1987)的改进的方法,其中以参数化方法将库仑交换、相关修正等考虑在内,将紧束缚方法延伸至超出单质子范畴。原子上的有效电荷和原子位置是通过对化合物应用分子轨道方法"自洽地"确定。如在元素半导体的情形,未重组30°滑移部分位错产生一个电子深能级能带,而90°部分位错则有两个能带。对于能带弯曲逐渐消失的中性位错,As(g)和Te(g)部分位错(符号指的是位错核中悬挂键原子的类型)处的位错带位于E_v附近,宽度约0.5eV或更小。对于As(g)部分位错能带中心的典型值是价带上0.1eV,Te(g)部分位错则是导带下0.1eV。GaAs中,Ga(g)位错的能级在价带上约0.9eV,宽度与As部分位错的情形相同。对于CdTe,自洽法研究得到一导带下约0.5eV处部分填充的能带。在这儿将库仑效应包括在内是十分重要的,因为忽略这些修正将像先前的研究一样,预测导带内存在中性Cd(g)部分位错能级,这就导致重荷电的位错与未荷电模型的基本假设相矛盾。

根据Groehlich(1987)和Marheine(1989)的最近研究,无缺陷Te(g)位错对比电子俘获是不稳定的。在本征CdTe中,稳定的Te(g)位错的名义电荷,约每一悬挂键0.05个电子(按照CdTe中的介电常数7推算),被正屏蔽电子云所包围(Marheine,1989)。化合物中悬挂键重组和由结构缺陷,如位错线上的空位,引起的可能的位错核电荷补偿问题,所涉及的能量理论还未进行过仔细研究。由实验(参见6.3.5节),有一些迹象表明GaAs中位错深能级在禁带的下半部和禁带中央(Wosinski和Figielski,1989;Farvaque等,1989),而直至现在,CdTe塑性形变以后发现的深能级(参见6.3.6节)似乎都是由围绕位错的形变导致缺陷引起的。

· p. 292 ·

6.5 位错运动

6.5.1 概述

虽然金刚石类晶体和f.c.c.金属的滑移几何形状是相同的,但两类材料的位错迁移率还是有着根本的差别。虽然铜中的位错在液氦温度时就可运动,但在元素半导体中,位错若要运动一段可觉察的距离,温度必须达到(绝对)熔化温度的一半左右。原因是共价键合的定域性和方向性。由位错引起的晶格扰动集中于比晶格窄得多的位错核范围。当位错由晶格中的一个位置移向另一个位置,晶格扰动将对位错核能量产生显著的变化。这就存在位错核能量要比平衡位置时高出一定量(所谓的Peierls势)鞍点构型。

这一点对于理想位错和部分位错都成立,但是部分位错的Peierls势较小。位错能重

要一部分的这种周期性分布取决于滑移面内的位错方向，当位错平行于(111)平面这三个⟨110⟩晶列之一时，能量极小值最小。这可通过在较低的温度($0.45T_m$)和在高切应力下形变晶体得到证明(图 6-19)。高切应力可使位错从一个方向以锐角转向另一个方向。如图 6-19 所示，位错尽可能地沿着⟨110⟩方向以得到能量极小。由于这个原因，60°位错和螺位错是这些晶体的基本类型，而构成这两种类型的 30°和 90°部分位错都是众多理论研究的对象(6.4 节)。在较高形变温度和较小切应力下，由两个 60°部分位错构成的刃型位错变得十分突出。考察晶格模型，我们注意到 60°部分位错核是由 30°和 90°部分位错交替构成(Hirsch，1979)。对于包含由两个缩颈针扎的刃型位错的硅晶体施加高的切应力(6.2 节)，可在短时间内将刃型位错改变为由两个 60°位错构成的三角形。这种情况在温度低至 370℃时就可发生，此时 60°位错和螺位错的速度大约减慢 50 倍。这似乎证明可将刃型位错看作是弯曲的密集排列。在下文中，我们将首先总结由各种实验方法(晶体表面腐蚀坑法，X 射线原位形貌法，阴极发光法)得到的理想 60°位错和螺位错速度的测量结果。由于篇幅所限，我们必须舍弃许多细节。有几篇关于此问题的最新综合评述(Louchet 和 George，1983；Alexander，1986；George 和 Rabier，1987)。在本节的后半部分，将考虑理想位错分解成部分位错。我们将看到 30°和 90°部分位错不仅有不同的迁移率，而且它们在堆垛层错的位置或前或后还会对运动时需克服的摩擦力有影响。这些差异可以解释高应力下位错迁移率的一些特点。作者相信对于在运动中被冻结的单个位错形态的电子显微分析将可以解答一些经过 30 年的研究仍不能解决的半导体中位错运动的问题。

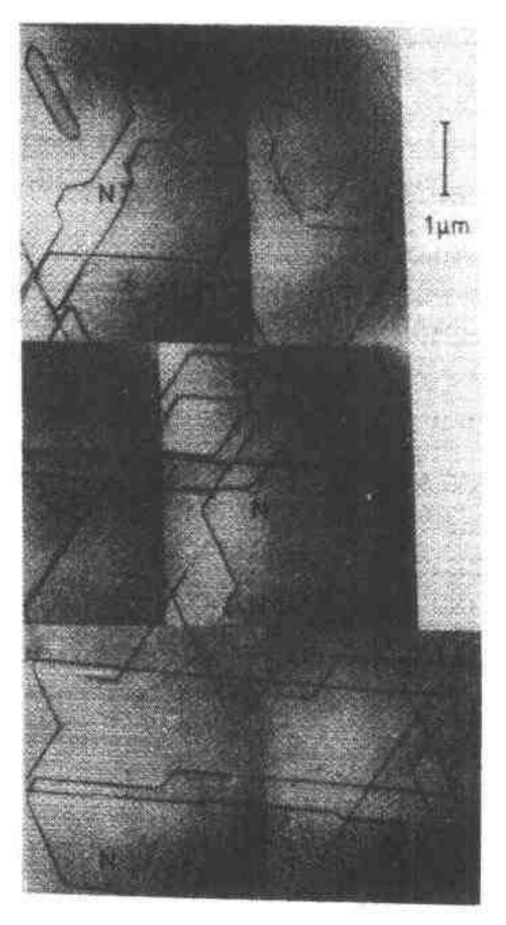


图 6-19　p 型硅 TEM：二步形变晶体的基本滑移面(750℃，$\tau=12$MPa；420℃，$\tau=296$MPa)。N：所谓的鼻突(特别宽的分解)

• p. 293 •

6.5.2　元素半导体中理想位错速度的材料

自从 Patel 及其合作者(Chaudhuri 等，1962)首次报道对于各种半导体中位错速度的测量以来，绝大多数研究者以(6-1)式的形式来表达他们的结果：

$$v = v_0\left(\frac{\tau}{\text{MPa}}\right)^m \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \tag{6-1}$$

式中，v_0，m 和 Q 这些量首先与研究的材料有关，其次取决于运动的位错类型。在低应力下($\tau<10$MPa)，(6-1)式并不适用，因为 m 不仅与温度有关，还取决于应力(George 和 Ra-

bier,1987)。事实上,Q 和 m 并不是独立的常数,Q 随着(切)应力的降低而稍增大,表明位错速度对于应力的依赖性的相当大一部分,是由于所加的应力用于克服活化势垒引起的(Alexander 等,1987)。

从实验的观点看,必须指出利用位错在位移前或后穿透晶体表面的腐蚀坑点来推导位错速度,这方法的可靠性是存在争议的。确实,划痕和硬度压痕产生的位错半环在近表面出现一些不规则性(George 和 Champier,1980;Kuester 和 Alexander,1983)。因此利用这些不规则性下的位错段来测量是完全必要的。

• p. 294 •

还有,位错的钉扎可以从起始应力,即产生运动的最小应力的存在推断出来。在这些实验中,必须避免对同一样品的重复荷重。另一方面,辐射产生的电子-空穴对的复合对于位错迁移率可能有影响。这一点妨碍了 X 射线原位形貌法的应用(见下面的光范性效应)。足够仔细地应用双腐蚀孔技术,至少在较低温范围内($<0.6T_m$),在各实验室之间可得到高重现性的结果。比较腐蚀坑法和 X 射线原位形貌法对同一材料(n 型硅)中位错速度的测量结果,它们间的误差在 30%以内(George 和 Michot,1982)。因为借助微动力理论(Alexander,1986),由宏观形变测试得出的参数 Q 和 m 与腐蚀坑法测得的数值符合很好,所以后一种方法无疑可以反映体晶体中的位错性质。但是,宏观和微观(Q,m)之间良好的相关性只存在于元素半导体中(硅和锗)。在化合物中,不同位错类型之间大的差异,掩盖了最佳塑性状态(较低的屈服应力或较大的蠕变速度)的活化焓 Q' 与位错运动的 Q 值之间的联系。

测量位错速度希望在较低的温度下进行,这不仅因为位错对杂质的吸收较慢,而且还有理论上的原因:尽管有些研究者怀疑高温下的塑性,Peierls 势是否为速率控制,但当温度低于 $0.6T_m$ 时,的确为温度控制。因此这儿我们与 6.6 节概述的理论作一比较。

对于(6-1)式 Q 和 m 参量的"最佳值",未掺杂 FZ 硅中 60°位错有大量的数据。严格的讨论(Alexander 等,1987)表明在 $4\text{MPa}\leqslant\tau\leqslant200\text{MPa}$ 的范围内,Q 微扰地依赖于应力,相应(George 等,1972)*

$$Q(\tau) = Q_0 - E_1\ln\left(\frac{\tau}{\text{MPa}}\right) = 2.6\text{eV} - 0.115\text{eV}\ln\left(\frac{\tau}{\text{MPa}}\right) \tag{6-2}$$

令人满意的是,对 FZ 硅的屈服应力进行活化分析得到势垒高度 $\Delta G_0=2.6\text{eV}$(Omri 等,1987),和 $E_1=0.375\text{V}$ 时的活化容量 $V=-\partial G/\partial\tau=E_1/\tau$(Casting 等,1981)。由式(6-2)推导出的活化容量对应力的依赖关系有同样的形式,但是绝对值要小了三倍。将(6-2)式与经验公式(6-1)相比较,得到 Q 相当于 Q_0,m 相当于 E_1/kT。实际上,Kisielowski-Kemmerich(Kisielowski-Kemmerich,1982;Alexander 等,1983)将 FZ 硅中位错速度的测量延伸至较低温度和较高应力下进行,得出应力指数 m 由两个独立部分构成的结论:

$$m = m_0 + m_1 \tag{6-3}$$

其中,$m_1=E_1/kT$,E_1(螺位错)$=0.092\text{eV}$;E_1(60 位错)$=0.122\text{eV}$(90/30),0.13eV(30/90)。

另一(较小)分量 m_0 在压缩实验中为负值,且以复杂的方式依赖于形变的几何形状

* 当 $\tau=300\text{MPa}$ 时,Q 等于 1.8eV(Kuesters 和 Alexander,1983)而不是由(6-2)式得到的 1.95eV。

(见下)。

• p. 295 •

如前所述,位错运动的速率控制机理在直到熔点的整个温度范围内都是同样的,这点是不言自明的。事实上,Farber 及其同事在硅和锗(都是 Czochralski 法生长)中都发现在 $0.75T_m$ 附近 Q 的突变(Farber 和 Nikitenko,1982;Farber 等,1981)。硅的 Q 从 2.2eV 增至 4eV,因为前因子的变化,高温下的位错运动比低温下外推得到的要易动。锗的情况要复杂些:在低温范围(<600℃),如 Schaumburg(1972)观察到的,活化能 Q 强烈依赖于应力。Q 从 1.6eV(τ=10MPa)增至 3.5eV(τ=1MPa)。相应地,10MPa 以下,应力指数可达到 3,而在此应力水平以上,m 为 1.3。在 600℃以上,这些复杂情况都不存在,1MPa$\leqslant\tau\leqslant$10MPa 时 Q=1.8eV,m=1.3。

研究者假设位错线上的点缺陷可作为弯曲运动的障碍物;在低应力时,没有热激活便不能克服这些障碍。正如提到的,在未掺杂锗中也发现了低应力区域 Q 的突然增加。这可能也是由于弯曲运动受阻碍引起,Moeller(1978)对此有不同的解释:Q 的增长有一临界应力,在此应力以下,两个部分位错上的弯曲对必须同时产生。*

对比螺位错和 60°位错表明:在硅中这两种类型定性地有相同的迁移率(相差不超过 2 倍);在锗中,螺位错的可动性比 60°位错的更强一些(Schaumburg,1972)。

式(6-1)暗示只有沿滑移系分解的切应力影响位错速度,所加应力张量 σ 的其它分量都不起作用。这意味着只有 Peach-Koehler 力的滑移分量(Hirth 和 Lothe,1982)才在考虑之内。利用硬度压痕,可以同时产生属于不同滑移系的位错圈,它们在运动是没有相互作用。比较这些位错圈,我们发现(Alexander 等,1983)在相同切应力 τ 的情况下,这些位错圈的迁移率显著的不同。这就意味着除了 τ 以外,还必须考虑 σ 的其它分量(因为 Schmid 定律阐明只有 τ 决定晶体的屈服应力,可以假定对于硅这条定律不适用)。但是,对属于不同滑移系的位错的迁移率与 Peach-Koehler 力(即攀移力)的法向分量之间相互关系的研究,并没有完全成功(Weiss,1980)。实验结果很可能难以用位错作为准粒子的结构力而得到合理解释,而是需要计算在全部应力张量作用下(部分)位错核的结构。

式(6-3)中,m_0 依经验考虑在滑移系相对于压缩轴的取向的影响之内,

$$m_0 = -7.2(1 - |\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}|)^2 \frac{F_n}{b\sigma}$$

• p. 296 •

其中,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$:分别为平行于伯格斯矢量和压缩轴的单位矢量;F_n:Peach-Koehler 力的法向分量;σ:所加的压缩应力。

6.5.3 弯曲形成和弯曲运动

如 6.6 节所概述的,弯曲对的形成以及弯曲热激活克服二级 Peierls 势能和/或局部

---

* 最近,Siethoff 等(1991)强调在低屈服点的活化能(U_{LY})和应力应变曲线动力恢复第一阶段的活化能(U_{I})之间存在有趣的平行关系。研究者由 U_{LY}计算(大量)位错运动的活化能 Q',由 U_{I}计算控制刃型位错蠕变的扩散机理和活化能 Q_D。比较硅和四种 $A^{\text{II}}B^{\text{V}}$ 化合物,研究者得出 Q'/Q_D 的比值大约为 2/3。这也许意味着"在弯曲形成和迁移过程中涉及到严格基本的扩散步骤"(Siethoff 和 Behrensmeier,1990),还可以说明位错运动以后大量点缺陷的出现(6.3.1 节)。但是也可能表明在材料中位错运动以及控制攀移的特定扩散过程,两者均以同一电子过程为基础。

障碍都可归之于位错运动的表观激活焓 Q。为了对迄今提出的各种模型作出判断，将成核和弯曲对的生长两个步骤在实验上分别考虑是十分重要的。这主要有三种方法：第一种方法，可以尝试分析在足够低的温度下部分位错的微观位移，在这温度下只可能消耗已存在的弯曲；第二种方法是将所加应力分散成一列长度为 t_i 的应力脉冲，间隔长度为 t_p；第三种方法就是测量内耗。

1）线位错的分解宽度 d 可被高切应力扩展到约 100Å，在应力下冷却可将其冻结在内（Wessel 和 Alexander，1977）。在电子显微镜中加热此类样品可以观察到 d 弛豫到无应力的平衡值 d_0。Hirsch 等（1980）（在硅上）作了这种实验，Gottschalk 等（1987）在更低的温度下（100 到 140℃）也进行了此项实验。Hirsch 等确定 90℃部分位错上弯曲的迁移能为 1.2eV（30°和 90°部分位错的平均），与 Gottschalk 等计算的数值相同，为 1 到 1.2eV。所以如果我们假设 Q 代表高应力下与部分位错运动不相关的激活焓，则 W_M 大致提供 Q 的一半（由层错的表面张力引起的，部分位错之间在实际宽度 d 时的相互吸引，相对于 200MPa 数量级的切应力）。

2）脉冲形变的概念如下（Nikitenko 等，1986；Farber 等，1986）：在相同负荷时间内，静态负荷时位错移动的距离与周期性加负荷，去负荷情况下位错移动的距离相比较。改变脉冲长度 t_i，可以观察到当它小于某一临界长度 t_i^* 时，位错运动便停止。同样，当脉冲间隔长于脉冲长度的两倍左右（$t_p > t_p^*$），位错也不运动。研究者们用 Hirth-Lothe 扩散模型（6.6 节）的主要论点来解释（硅中的）这些发现。应力应足够低（7MPa）使得弯曲密度保持其热平衡值 $C_k = (2/b)\exp(-U_k/kT)$（U_k：单个弯曲的形成能）。在应力 τ 下，弯曲扩散使它的漂移速度 $v_k = D_k \times \tau \times bh/kT$（$D_k = v_0\exp(W_m/kT)$ 为弯曲扩散率，h：弯曲高度）。

在这些条件下，位错速度 $v = C_k v_k h$。在 Nikitenko 等（1985）的模型中，t_i^* 标志一个弯曲对通过扩散，生长到其临界长度的时间；另一方面，在时间 t_p^* 内，一个弯曲对通过反向扩散而消失，它发生在脉冲长度 t_i 内，反向扩散长度达到 $2v_k t_i$。

• p. 297 •

由等式 $\sqrt{4D_k t_p^*} = \sqrt{4D_k t_i^*} + 2v_k(t_i - t_i^*)$，可以计算出 D_k，并由此得 $W_k = 1.58\text{eV}$（对于 $\tau = 7\text{MPa}$）。这个实验结果的简单解释，其后作者本人也提出异议（Nikitenko 等，1987，1989）。首先，无法理解为何弯曲对通过扩散会完全收缩，因为两个弯曲间的吸引力是短程作用。第二，如模拟所示，临界脉冲长度 t_i^* 应该短得多。Maeda（1988）利用 GaAs 中 α 位错重复了这些实验，定性地得到了与 Nikitenko 等相同的结果。尽管有一些迹象表明这些问题可能是由实验不完善引起的，Nikitenko 等（1987，1989）的观点是，这种简单模型并不适用于解释实验结果。他们坚持认为实验结果之所以偏离扩散模型是点缺陷造成的。它们改变弯曲对的能量，还产生位错运动的起始应力。因此，在脉冲间隔内，点缺陷留下与起始应力相等的一个应力以补偿弯曲上的有效反向应力，这可以将无规力的理论应用至弯曲运动而得到解释（Petukhov，1988）。实际上，现在弯曲对的收缩与理论对应的要好一些。研究者称模型的修正并没有对 W_m 的估计值大的改变（Parber，私人通信）。起始应力和脉冲长度的比较显示 W_m（1.2eV）的 3/4 可归之于二级 Peierls 势，1/4 归之于杂质原子的影响。

另一方面，Maeda 和 Yamashita（1989）将脉冲形变实验推广至低掺杂（8.6×10^{16}

cm^{-3}Si)GaAs。研究者发现扩散模型与实验间的差异，比在较高掺杂晶体情况下更为严重：此时临界脉冲长度要比静态负荷下运动一个 Peierls 距离的时间长 10 倍！Maeda 等得出结论，只有点状障碍对位错的锁定和使位错段变弯曲才能解释他们发现的间歇性负荷特性。这可能意味着仅仅存在间歇性负荷效应比不能作为对弯曲扩散模型有利或不利的依据。总而言之，对由脉冲负荷实验揭示的间歇性负荷效应，现在还不能得出一个明确的结论。

3) Jendrich 和 Hassen(1988)将形变锗晶体的内耗分析扩展到较高的温度下。他们发现激活焓分别为 $H_1=1.1$eV 和 $H_2=2.07$eV 的两个峰。作者在弯曲扩散理论和弯曲—弯曲湮灭(6.6 节)的范围内，将 H_1 归为弯曲的迁移造成的(消耗 70%的位错运动的激活焓 Q)，H_2 归为弯曲对的形成。

6.5.4 部分位错迁移率的实验

对于一个晶体施加一单轴压缩应力 σ，通常会对一理想位错的两个部分位错诱发不同的滑移力 F_i($i=1,2$，分别表示在堆垛层错前或后运动的部分位错)。对平行于〈213〉的压缩应力，$F_1=0.71F_2$。假设在稳态运动时($v_1=v_2$)，两个部分位错受到的有效力(由 F_i、层错的吸引力 γ 和排斥力 A/d 组成)相等*，便可以计算与应力相关的分解宽度(Wessel 和 Alexander，1977)：

• p. 298 •

$$d = \frac{d_0}{1 + f\dfrac{b\tau}{2\gamma}} \tag{6-4}$$

$$fb\tau = (F_2 - F_1)$$

因此，在此高应力态冻结，人们便会想象位错分解宽度将变窄($d<d_0$)。可是事实上，对于螺位错和那些有 90°部分位错在前面运动的 60°位错(90/30 位错)，情况正好相反(依据大量分散数据的平均值)。只有 30/90 位错如所预料的变窄了(对于锗也同样如此)(Alexander 等，1980)。Wessel 和 Alexander(1977)通过引入晶格摩擦力 R_i 来解释这些发现，得到式(6-4′)。因此变宽或变窄都是可能的，它取决于实际差值(R_2-R_1)。

$$d = \frac{d_0}{1 + (f-\delta)\dfrac{b\tau}{2\gamma}} \tag{6-4′}$$

其中，$\delta=\dfrac{R_2-R_1}{b\tau}=\dfrac{R_2-R_1}{R_2-R_1}=\dfrac{1-R^*}{1+R^*}$。

在这个意义上，两个部分位错受到的摩擦应力的比值 $R^*=R_1/R_2$ 成为一个可测量的数值。大量的测量结果并不能减少测得的宽度 d 的数据分散，这种分散揭示了在 R^* 从 0 到无穷的整个范围内，位错的共存。Alexander(1984)已对这一事实和 R^* 的平均值作过讨论。这里我们只重复他的结论($T=420$℃的情况)。

(1) 从 30°–90°部分位错不同的核结构的角度来看，它们的迁移率 $\mu_i=(R_i)^{-1}$有所不同不足为奇。通常情况下，90°部分位错比 30°部分位错更为易动。

---

* $F_1+A/d\quad\gamma=F_2\quad A/d+\gamma$。

(2) 上述(1)无法解释为何绝大多数由两个 30°部分位错构成的螺位错变宽。事实上，部分位错在层错前或后的位置也影响迁移率。由于这个原因，$R^*(90/30)$并不是$R^*(30/90)$的倒数。

(3) 为了检验R^*是否是某一给定位错类型W的独有特性，Weiβ(1980)测量了 5 个不同滑移系的R^*，发现其值的数量级不变($R^*_{screw}\approx 0.5$，$R^*_{30/90}\approx 3$，$R^*_{90/30}\approx 0.35$)，但是一个滑移系与另一个系之间的差异是无法用一个系统数据的分散来解释的。

Grosbras 等(1984)作了相似的实验，提出作用于每一部分位错的攀移力，包括其符号是造成差异的原因。Heister(1982)(参见 Alexander，1984)试图找出在 400℃和高应力下测得的理想位错的速度作用于其部分位错上摩擦力之间的联系。通过假定部分位错的应力指数与理想位错的相同，他成功地达到目的。令(6-1)式中的$v_0\exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$为$v_{0T}$，得到*：

$$\tau b = R_1 + R_2 = \left(\frac{v}{v_{0T}}\right)^{\frac{1}{m}}\mathrm{MPa}\times b \tag{6-5}$$

对于每个部分位错使用相似的公式$R_i=R_{0i}\left(\frac{v}{v_{0T}}\right)^{\frac{1}{m}}$，只有当$m_1=m_2=m$，式(6-5)的左右两边才相等。

• p. 299 •

因此，

$$R_{01}\left(\frac{v}{v_{01}}\right)^{\frac{1}{m}} + R_{02}\left(\frac{v}{v_{02}}\right)^{\frac{1}{m}} = \left(\frac{v}{v_{0T}}\right)^{\frac{1}{m}}\mathrm{MPa}\times b \tag{6-6}$$

故摩擦力之比为$R^* = \frac{R_1}{R_2} = \frac{R_{01}}{R_{02}}\left(\frac{v}{v_{0T}}\right)^{\frac{1}{m}}$。

采用与R^*在相同条件下测得的指数m(Kisielowski-Kemmerich，1982)，可以将(R_{01}/R_{02})与(v_{02}/v_{01})分开(表 6-3)。利用这 6 个数，Heister 可以拟合 15 个测得的分解d中的 14 个(5 个系统中各 3 种位错类型)。

表 6-3　对于形成(硅)三种基本位错类型的部分位错对(1,2)，式(6-6)中晶格摩擦力和速度的参数比

	Screw(30/30)	30/90	90/30
R_{01}/R_{02}	5	200	0.1
v_{01}/v_{02}	0.04	3.4×10^{-4}	10.7

此外，将v的绝对值代入式(6-6)中可将 4 个参数R_{01}，R_{02}，v_{01}和v_{02}分开。测量了 4 个系统中 30/90 的位错速度，2 个系统可以得到相当好的拟合。表 6-4 列出硅中 3 种基本位错类型的 4 个参数的最佳值。计算组合$R_{0i}/(v_{0i})^{1/m}$可以表征相关部分位错的(反向)迁移率(表 6-4)，结果相当有意思：两个 60°位错间符合得很好；90°部分位错的迁移率大约是 30°部分位错的 3 倍。但是，螺位错的 30°部分位错的迁移率明显小于 60°位错的 30°部分位错的迁移率。此外，随尾的部分位错的迁移率明显小于领先的部分位错的。仔细研究表 6-4，发现螺位错和 60°位错中 30°部分位错的差异主要是由应力指数m引起的。

* MPa 为(6-1)式中一单位常数。

表 6-4　借助(硅)位错速度和分解宽度的测量值而分离出的式(6 6)的参数

	Screw(30/30) $m-1.5$	30/90 $m=1.9$	90/30 $m=1.9$
$R_{01}(\mathrm{N\cdot m^{-1}})$	1.6×10^{-2}	4.75×10^{-2}	4×10^{-3}
$v_{01}(10^{-10}\mathrm{m\cdot s^{-1}})$	3.5	6.25	0.61
$R_{021}(\mathrm{N\cdot m^{-1}})$	3.2×10^{-3}	2.4×10^{-4}	4×10^{-2}
$v_{02}(10^{-10}\mathrm{m\cdot s^{-1}})$	0.14	2×10^{-3}	6.5
$R_{01}/(v_{01})^{m-1}$	3.2×10^{4}	3.3×10^{4}	9.5×10^{2}
$R_{02}/(v_{02})^{m-1}$	5.5×10^{4}	1.1×10^{3}	2.7×10^{3}

为了比较表 6-4 中不同的滑移系统，m 由其与结构无关的部分 $m_{\mathrm{t}}=E_{\mathrm{i}}/kT$ 来估算。因此，螺位错中 30°部分位错较低的迁移率似乎与 E_{i}(螺位错)<E_{i}(60°位错)相对应。螺位错的 30°部分位错的特别性质格外有意义，因为位错相关的 EPR 活性中心似乎就位于这些 30°部分位错中(6.3.1 节)。

如 Rabier 和 Boivin(1990)所提出的，高切应力下螺位错分解宽度的变化这个概念对于理解低温范围内(从 200℃直到室温)GaAs(很可能也包括其它化合物)的塑性特征是十分重要的。无论 α-或 β-30°部分位错的迁移率哪个更低一些，正和负螺位错的分解宽度都要变窄，因为每一个螺位错都是由一个 α-和一个 β-30°部分位错构成的。

• p. 300 •

在刚刚指出的那个温度范围的应力-应变曲线，与中等温度范围的相比，确实存在一些独特之处(Rabier，1989)：(1)不存在屈服点现象，曲线为抛物线型。这对 GaSb 和 InP 也是如此。(2)掺杂对弹性极限的作用正好相反。在中等温度时，n 型 GaAs 的屈服应力大约比其它两种材料的小 1/2。在 InP 中也有同样趋势。研究者(Rabier 和 Boivin，1990)提出有力的证据证明：在所考虑的温度(和应力)范围内，塑性形变由螺位错的交叉滑移控制。TEM 的研究支持了这一点。交叉滑移的阈值应力 τ_{c} 可由 Escaig 理论(1968)计算而得到。该理论假设存在缩颈，且其为交叉滑移面上的分解提供成核中心。因而交叉滑移的活化能 W_{c} 取决于 d/d' 的比值。d、d' 分别为交叉滑移面和局部滑移面的分解宽度，d/d' 的值越大，W_{c} 的值越小。对于通常的〈213〉型压缩轴，交叉滑移面平行于压缩轴，于是 d 就等于平衡宽度 d_0。根据式(6-4′)可得出

$$\frac{d}{d'}=1+\frac{b\tau}{2\gamma}\left(f-\frac{1-R^*}{1+R^*}\right)$$

其中，$R^*=\mu_2/\mu_1$。对 GaAs 的定量计算(Rabier 和 Boivin，1990)表明低应力(10MPa)时的 W_{c} 可达到 6eV，且实际上与 R^* 无关。但是，当 τ' 接近高应力范围，W_{c} 下降达到较高 R^* 值和较低应力时相当的某一值(如 1.5eV)，(大的 R^* 意味着 $d<d_0$。)因此，与以上观察到的相符合，n 型 GaAs 中的交叉滑移与本征和 p 型 GaAs 中的相比，在较低的应力下就变得重要(上面的第二条)。

应力-应变曲线的特别形状(第一条)也可以用螺位错的交叉滑移的决定性作用来解释。在形变的开始阶段，表面源产生位错系，它是通过快速运动的 α 型 60°位错不断扩展而形成的平行螺位错对组成的(Kesteloot，1981)。每个源都析出几个这样的环，而这些环的

反向应力最终堵塞了源，于是产生了突发的应变硬化。但是当应力达到一定水平，应力诱发的螺位错变窄显得重要时，螺位错交叉滑移出滑移平面，减弱了源处的堆积和反向应力。同时，双重交叉滑移引起的在新的滑移面上的滑移铺展，提供了新的位错源。两种过程不断地减少应力-应变曲线的斜率，动力学的恢复使得形变曲线成抛物线的形状。

· p.301 ·

关于光塑性效应(PPE)，对于两种类型的 60°位错，也可以观察到不同的行为(Kuesters 和 Alexander，1983)。当用带隙光照射时，30/90 位错的迁移率出现较强的增加，而 90/30 位错只出现很小的或者是没有反应。这可将 PPE 与掺杂效应区分开来，后者总是同样影响两类 60°位错，且可能叠加到 PPE 之上。PPE 可用激活熵降低了 0.68eV (Si)来合理解释。Maeda 和 Takeuchi(1981，1985)在 AB 化合物中发现了相关的效应，并称之为辐射-增强位错滑移(REDG)。两个工作组都将位错迁移率的光(或电子辐射)增强用复合-增强的弯曲运动来解释。Belgavskii 等(1985)提出了一个不同的模型。电学掺杂(Alexander，1986)和合金化(Sumino，1989)对位错速度的影响已反复进行过评述。理论模型将在 6.6.2 节讨论。篇幅所限，可参考有关资料。

附录

已提到过 Maroudas 和 Brown(1991)对 CZ-硅中运动位错与氧原子相互作用取得的良好成果。作者从数值上计算了在 600～1500K 温度范围内对不同位错速度在运动 60°位错周围氧的分布。研究了位错核饱和的稳态。但是运动的位错总是不断地从单个氧原子分解出来并与新的原子结合。因此位错必须克服构成拉伸应力的三个分量：纯晶格(式 6-1)，与位错周围氧原子团的相互作用和与位错核中氧分解所需的力。由此得到的位错速度对切应力和温度的依赖关系与 Imai 和 Sumina 的实验结果(1983)符合得很好。

6.5.5 化合物

化合物中的位错速度大多可以用类似于 6-1 式的关系式来表示。在对等的温度下(与绝对熔化温度 T_m 之比)，$A^{Ⅲ}B^{Ⅴ}$ 化合物中位错迁移率比元素半导体的要高。这个事实对晶体生长者来说是问题的根源。因为在化合物中，α 和 β 位错是由式 6-1 的参数 v_0，m 和 Q 的不同值来区分的。宏观塑性形变(即较低屈服应力或最高蠕变速度)的激活能并不能简单地与位错运动的活化能 $Q_{\alpha,\beta}$ 相联系。比较 α 和 β 位错，大致可以发现 α 位错(当属于滑移类 B(g)时，位错核带阴离子)的迁移率要高于 β 位错的，但是这一差异与掺杂密切有关：在 p 型 GaAs 中情况可能相反。如上所述，通过高应力形变，可以确定部分位错迁移率的次序。事实上，在非掺杂 GaAs 中，迁移率按 $\mu(30\beta)<\mu(30\alpha)<\mu(90\alpha\beta)$ 依此递增，而在 p 型 GaAs 中，两个 30°部分位错的次序却相反(Androussi 等，1987)。上面已经提到辐射对 $A^{Ⅲ}B^{Ⅴ}$ 化合物中位错迁移率的影响。Alexander 和 Gottschalk(1989)最近已对 GaAs 中位错运动的文献作了综合评述。

· p.302 ·

至于 $A^{Ⅱ}B^{Ⅵ}$，Lu 和 Cockayne(1983)证明在这些晶体中位错在运动时也呈分解状态。很遗憾，用传统方法不可能测量单个位错速度，因为静态位错被钉扎(Ossipyan 等，1986)。故而关于位错运动的知识是由循环形变中位错群传输的电流得到的。事实上，已测量了塑性形变率 $\varepsilon(T,\tau)$ 进行激活分析。还不清楚在何温度范围内，Peierls 机制在起作

用。很显然，位错传输的电荷是位错迁移率的决定因素。对此有几种可能的机制：在电荷线内的无穷静电能(Hassen，1975)，荷电位错以及离子晶列和(或)荷电点缺陷间的相互作用(Ossipyan 等，1986)。$A^{I}B^{VI}$晶体与其它半导体相比，在低得多的温度下仍可以塑性形变，并表现出强的正光塑性效应(PPE)，即在光照过程中，晶体的屈服应力急剧上升。大多数研究者将此效应理解为位错迁移率下降的象征，但是 Takeuchi 等(1983)却认为有证据表明是位错自由程的下降。如在 $A^{I}B^{V}$ 化合物中一样，在 CdS 和 CdTe 中也存在负 PPE (Ossipyan和 Shiksaidov，1974；Gutmanas 等，1979)。总之，$A^{I}B^{VI}$化合物中的位错运动表现出许多有意义的特性，但是还无法理解这些特性。

6.6 位错运动的理论

6.6.1 未掺杂材料中的位错运动

已建立的许多位错动力学的理论模型可用来解释上节讨论的有关位错速度的实验结果。这些模型的发展是理论和实验之间的交互作用的一个有意义的实例，虽然目前理论还没有达到最后定论。在一般性假设的基础上位错动力学理论中有一些共同的特征，虽然在这些模型中有些方面随着时间而进行修正，但仍然为现在的研究提供了主要论据。我们将尽量避免用详细的数学推导来描述本领域的实况。Alexander(1986)最近给出了一个关于理论和实验之间定量比较，并包括绝大多数所需公式的概述。在这儿我们将给出未掺杂材料中位错运动理论的三个计算法：Hirth 和 Lothe(1982)描述的弯曲-扩散模型；Celli，Kabler，Ninomiya 和 Thomson 的所谓的“弱障碍”理论(1983)；以及由 Moeller 提出的改进的弱障碍理论(1978)。后一个理论可解释半导体中位错分解成部分位错这一事实，而前两种理论只考虑这个位错。另外，还将讨论掺杂材料中位错迁移率的理论方法。

• p. 303 •

位错运动理论应用了这样一个事实，即在半导体中，形变诱发的位错(高温下除外)呈直线性，并沿着其{111}滑移面的〈111〉方向排列。Lang 形貌图和透射电子显微镜都观察到了此现象。这一行为表示平行于〈110〉晶列的 Peierls 谷有显著的 Peierls 势。位错速度测量是对在滑移面构成六角形环的直线螺位错和 60°位错(以及它们的部分位错)进行的。通过弯曲传播，这样一个“理想”位错运动继续进行。高的 Peierls 势(与位错系能相比)诱发了窄弯曲，它的宽度只有伯格斯矢量长度 b 的一半(b 表示沿位错线原子排列的基本平移周期)。这样一个小的弯曲宽度意味着位错在图 6-18 中原子模型表示的线段长度 b 之内，就由一个 Peierls 谷运动到另一个。高的 Peierls 势和小的弯曲宽度，都是系统中共价键合的结果。这一图像中位错运动理论的基本要素是，弯曲的热成核、弯曲沿位错的传播，和最后弯曲活动的结束。关于成核过程，普遍接受的看法是通过热起伏，弯曲对(称为“双弯曲”，DK)由弯曲-弯曲间距超过临界长度 s^* 的一对弯曲形成。关于 s^* 有这样一些现象，当 $s>s^*$，在局部应力 τ 的作用下，在能量上 DK 的扩展要比消减更为有利，而对于 $s<s^*$，弯曲相互吸引的增加有利于 DK 的崩塌。对于成核速度为 J 的稳定 DK，位错速度为

$$v = 2hv_k J \bar{t}_{DK} \tag{6-7}$$

其中，v_k：弯曲速度；$\bar{t}_{DK}$：DK 的平均寿命。弯曲的传播可作为粘性流进行或通过热激活方

法进行,后者产生一扩散运动。由于弯曲在半导体中的运动需要打断和重建共价键,这就需要与 kT 相比很高的能量,这类运动通常认为是热协助的。在应力 τ 下的 v_k 为

$$v_k = \frac{\tau bh}{kT} a^2 \nu_D \exp(-W_m/kT) \tag{6-8}$$

其中,a:扩散步长,ν_D:Debye 频率,W_m:激活熵。这关系式在 6.5.3 节已提到过。根据 Hirth 和 Lothe(1982),可在慢速弯曲运动的条件下计算成核速度,得到

$$J = (v_k/b^2)\exp(-E_{DK}^*/kT) \tag{6-9}$$

式中激活能 E_{DK}^* 对应于宽度为 s^* 的临界 DK 的形成能,它与应力关系不大。J 与 v_k 成比例,表明 v_k 可作为尺度来衡量 DK 从 s^* 周围临界区域的逸出率。在 Hirth-Lothe 法,很自然将 W_m 等同于二级 Peierls 势,即由于原子结构的周期性,弯曲自身能量沿着位错周期变化。早期对锗的内耗实验(Ohori 和 Sumino,1972)已解释了 $W_m \approx 0.1$eV 的结果。更近一些的实验,特别是 Jendrich 和 Hassen(1988)的工作,则支持一个不同的看法。他们在锗上的内耗测量发现只在形变后出现的两个衰减极大,其激活焓为(1.108±0.01)eV 和(2.07±0.2)eV,而没有发现 Ohori 和 Sumino 的 0.1eV 峰(1972)。至于 1972 年以后大量的充分的内耗研究都没有重现 0.01 峰,Jendrich 和 Hassen(1988)得出结论,这个峰并不能归因于几何弯曲运动,因为如果这样,后来的实验应该探测到,而它可能是由对纯度和退火处理敏感的点缺陷产生的,他们将 1.108eV 峰归因于单个部分位错上几何弯曲的运动,因为这是能量最低的运动过程,并给出 $W_m = 1.108$eV。第二个峰归因于弯曲对的形成,得到 $E_{DK}^* = 2.07$eV。这些结论与 Jones(1985)对硅的计算机模拟相一致。他由一原子晶格模型推导出对于重组的 90°滑移部分位错上的弯曲,$W_m = 1.3$eV(对于 30°部分位错的不同类型弯曲从 1.4eV 到 1.9eV),这与先前 Southgate 和 Attard(1963)的内耗测量结果相一致。

• p. 301 •

单个弯曲运动有助于位错运动,这直到弯曲遇到某一不可逾越的阻碍("强阻碍",例如节点、长割阶、或者可能是位错线的一个尖角)变为静止,或者直到它们与相邻 DK 的反弯曲相湮灭。DK 的平均活动时间 t_{DK} 由 $L/2v_k$(L:DK 静止前的平均扩展宽度,即强阻碍间的平均间距)或 L_{ann}/v_k[$L_{ann} = 1/(Jt_{DK})$ 相消前的平均弯曲路程]来确定,这取决于静止(情况 Ⅰ)或相消(情况 Ⅱ)哪一种情况为主。对于这些情况,v 变为

$$v = \begin{cases} hJL \\ 2h\sqrt{Jv_k} \end{cases} \tag{6-10}$$

在情况 Ⅰ 中,速度 v 和 L 成比例,热激活焓 $Q = E_{DK}^* + W_m$。在情况 Ⅱ 中,速度与 L 无关,激活焓 $Q = E_{DK}^*/2 + W_m$。情况 Ⅱ 中 v 随温度的增加要比情况 Ⅰ 的慢,因为弯曲对 v 作贡献的平均自由程随着弯曲密度的加大而减小。根据电子显微镜实验(Louchet,1981;Hirsch 等,1981),硅中的位错速度,只要位错段长度不超过 0.2μm,与这一段的长度 L 成正比。这表明 $L_{ann} \approx 0.2\mu m$。它意味着在正常情况下(即 $L \geqslant 0.2\mu m$),硅弯曲相消占主要地位,测得的 v 的激活焓自然被理解为 $Q = E_{DK}^*/2 + W_m$。

迄今,Hirth-Lothe 构图都假设弯曲运动受 W_m 限制。对于弱 W_m,Celli 等人(1963)认为弯曲主要受所谓"弱阻碍"(或拖拉点)控制,这些弱阻碍沿位错线任意分布。它的平均间距为 l 势能为 E_d。l 具有 $l = l_0\exp(-\varepsilon_l/kT)$ 的温度依赖关系。这表明了弱阻碍的热不稳定

性或者它对位错只要有限的束缚能。弯曲必须通过热波动克服这些弱阻碍，而在阻碍前的等待时间极大地影响平均弯曲速度 v_k 和有效 DK 成核率 J。对于 v_k，必须考虑行进距离 l 的时间是传播时间 l/v_k 加上等待时间 $\nu_0^{-1}\exp(E_d/kT)(\nu_0 \approx \nu_D)$。与传播时间相比，等待时间比它长时，得到

$$v_k = l\nu_0\exp(-E_d/kT) \tag{6-11}$$

因为在阻碍前等待的弯曲由于波动趋向于在其扩散路径上向后传播，而与同伴相湮灭，稳定的 DK 难以在离弱阻碍很近的地方产生，由此要对成核率修正。在这一模型内（由 Rybin 和 Orlov 归纳，1970），Celli 等（1963）等推导的成核率如下：

$$J = (\nu_0/b)(1 - E_d/(bhl\tau))\exp(-E_d/(bhl\tau) - E_{DK}'/kT) \tag{6-12}$$

· p. 305 ·

用 $\bar{J}$ 和 $\bar{v}_k$ 代替 J 和 v_k。用(6-10)式计算位错速度是位错运动"弱阻碍"理论的重点。然而，迄今对弱阻碍还没有正确认识。对弱阻碍已考虑过杂质原子或原子团，以及位错核中的空位或替位等点缺陷，还有割阶和缩颈（参见，如 Alexander，1986）。但似乎现在并没有令人信服的理论特别倾向于提出的这些缺陷中的一个，现在的理论对于有足够大速度自由运动的线性位错的情况，杂质原子或原子团以及割阶或缩颈几乎不可能成为弱阻碍的候选者（Alexander，1986）。

早期的研究倾向于弱阻碍理论的一个主要原因，是它能够描述表观活化能与应力的复杂的依赖关系 $Q(\tau) = -d\ln v/d(1/kT)$，与实验推导的一致，如，从腐蚀坑法的 v 数据推导出的（参见 6.5.2 节）。根据最近 Sumino（1989）对实验细节的讨论，应用该方法的位错速度数据必须小心，因为用这方法表面区域有位错局部钉扎的标志，这是由于将晶体置于高温以观察位错运动时，从表面引入杂质团所致。钉扎作用依赖于温度，尤其是在低速度，即低应力 τ 时，降低位错的有效迁移率。如 Sumino（1989）所论述的，在高纯净硅中，位错速度与 τ 成线性关系，而活化能 Q 与 τ 无关（只要运动位错的形状保持"常态"）。这情况对硅中 60 和螺位错，应力 1—40MPa/m² 范围，温度在 600—800℃时，$Q = 2.23$eV 和 2.35eV 已得到证实。电子显微镜的研究得到相似的结果（Louchet，1981；Hirsch 等，1981）。

电子显微镜研究揭示连续的位错运动直到它的分辨率极限 5nm 以下，而没有发生任何等待。这就意味着如果存在弱阻碍，其平均自由程小于 5nm。人们从 Hirth-Lothe 构图和弱阻碍模型的角度来分析电子显微镜观察结果（参见 Jones，1983），从前者得到二级 Peierls 势能 W_m 为 1.2 和 1.35eV。这些估计与上面提到的 Jones 的计算机模拟的理论数据符合得相当好。硅中的这些发现，以及 Jendrich 和 Hassen（1988）对锗的内耗数据，都对 Hirth-Lothe 的构图有利。比如 Louchet 和 George（1983）指出，对于硅，v 的实验数据要比这一理论的预测大几个数量级，这偏差归因于忽略了熵项。按这一思路，Marklund 利用计算机模拟成功地证明弯曲振动部分的迁移熵的恰当数据确能说明漏掉了熵项。这就进一步支持 Hirth-Lothe 理论的正确性。

· p. 306 ·

此外，Moeller（1978）提出对此理论的必要修正，考虑硅和锗中位错分解成部分位错，有一层错带夹在中间，其中部分位错紧束缚于〈110〉Peierls 谷。因为螺位错分解成两个 30°部分位错，60°位错分解成一个 30°和一个 90°部分位错，在这些部分位错上 DK 成核和

弯曲运动是基本过程。按照 Labnsch 的建议，Moeller(1978)考虑到在相应部分位错上 DK 的是否在临界应力 τ_c 以下有关，除非在应力大于 τ_c 时，出现不相关成核。τ_c 等于 γ/d_0(γ：层错能，d_0：两个部分位错的分解宽度)，硅中 60°位错 $\tau_c \approx 1.0 kg \cdot mm^{-2}$，螺位错 $1.6 kg \cdot mm^{-2}$(锗中分别为 1.9 和 $3.1 kg \cdot mm^{-2}$)。Moeller 将其理论分别与 Ge(Schaumburg，1972)，Si(George 等人，1972)和 GaAs(Choi 等人，1977)中用腐蚀坑法测得的位错速度相比较，并由此推导出模型参数的估计值。鉴于 Sumino(1989)关于腐蚀坑法的评论，这些参数的意义还不清楚，对 Moeller 研究结果的讨论应推迟到对该法的争议解决之后。

6.6.2 掺杂半导体中的位错运动

迄今，我们已讨论了未掺杂材料中的位错速度的理论处理方法。关于掺杂剂对位错运动的影响有许多理论论述。位错运动与掺杂的依赖关系中最重要的特点是 n-和 p-Si 以及 n-Ge 的 v 随掺杂增加而上升，而 p-Ge 的则随增加而下降。目前理论认为这掺杂效应(Patel 效应)的一个可能来源是 DK 成核过程或弯曲迁移率与掺杂的相关性。研究 DK 形成与掺杂的依赖性的理论特例是 Patel 及其同事(Frisch 和 Patel，1967；Patel 等人，1976)，Haasen(1975，1979)和 Hirsch(1979)提出的。Kulkarni 和 Williams(1976)，Jones(1980，1983)，Jendrich 和 Haasen(1988)则研究了弯曲迁移率对掺杂的依赖性。由于早期的文献已作过详尽的评述(如，Alexander，1986)，在这儿这提出这些理论的一些基本概念以反映本领域的研究现状。

Patel 等人(1976)提出，弯曲主要与特定的荷电位错位置相联系，任何增加电子浓度的机制将增加荷电位错位置的浓度，最终提高弯曲浓度和位错速度。为了假设观察到的现象，他们假设 n-和 p-Ge 和 n-Si 中的位错引人受主态，而在 p Si 中位错引入类施主态。Patel 和 Testardi(1977a)用导带下 0.13eV 的能级位置成功地描绘了 Ge 中 60°位错速度的相对变化。对 n-Si 中螺位错的最佳拟合得出得一价带 E_v 上 0.6eV 处的受主能级。与 p-Si(450℃)实验相比较，得出同一位置的施主能级而 550℃的速度值可给出 E_v 上约 0.75eV 的施主能级。Schroeter 等人(1977)对该方法提出批评，因为如果掺杂逐渐降低至本征范围，则 n-和 p-Si 中位错不同类型的中心会产生严重的不一致。从 n 掺杂开始，理论预测在本征范围的位错应为负荷电。若从 p 掺杂开始，则应为正荷电。Patel 和 Testardi(1977b)承认这一难题，但认为他们的理论至少对 Ge 和 n-Si 成立。

• p. 307 •

Hassen(1975，1979)提出一个十分不同的方法。他假设位错在禁带中部分填充的电子微扰能带，正如微观理论预测的未重组构型那样(参见 6.4 节)，它们能够带净电荷。作为 Patel 效应的来源，他考虑了由于掺杂，位错上净电荷的变化引起 DK 形成焓的变化。在他的模型中，由 DK 引起的位错线位移降低了排列的静电势能。能量增益与线电荷的平方成正比，并作为掺杂相关因素，降低了 DK 形成焓，由于库仑能，其限制了形成焓的可能增益，位错上荷电的可能性受到了限制。关于这一点，似乎在大多数情况下，结果能量降低都太小，而不是仅以此来解释观察到的位错速度的掺杂相关性。

Hirsch(1979)在他的理论中，像在重组核构型的微观理论(参见 6.4.2 节)提出的那样来研究位错，这些位错的直线构型在禁带中无深能级。假设弯曲具有带深施主和受主能级的悬挂键。中性的和不同荷电的弯曲有各自平衡浓度的独立的热力学项，而荷电弯曲的

密度强烈依赖于费米能级与弯曲受主或施主能级 E_{KA}，E_{KD}的相对位置。对于弯曲运动，Hirsch 采用了荷电和未荷电弯曲具有相同迁移能 W_m 的弯曲扩散模型。结果，位错速度的掺杂依赖性与荷电和未荷电弯曲总密度的掺杂依赖性一致。对于 n 型材料，荷负电弯曲十分重要，荷电和未荷电弯曲密度之比有 E_{KA}的位置决定。这对于 p-Ge 也成立(要求 $E_{KA}-E_v$ 不太大，温度要足够高)，而对于 p-Si，将电子给予受主，荷正电弯曲施主态起主要作用。对于 Ge，Hirsch 得到 $E_{KA}-E_v<0.19$eV。如 Jones(1983)所报道，Schroeter 将 Si 中的早期结果(George 等人，1972)与 Hirsch 的模型拟合得到 $E_{KA}-E_v=0.67\pm0.04$eV 和 $E_{KD}-E_v=0.28\pm0.17$eV。

· p. 308 ·

根据 Jones(1980)的讨论，重组位错上平衡构型中的低能量弯曲可能没有悬挂键，因此没有深施主或受主能级，但有浅能级。这与 Hirsch 的假设正好相反。由此，Jones(1980)对 Patel 效应推导出另一个模型。他假设在迁移过程中的鞍点构型中，价键可能被拉伸达 30%，弯曲基态浅能级变深。因此，如果荷电，可以极大地降低弯曲迁移能。在这一构图中，掺杂没有改变弯曲密度，但弯曲速度改变了。Heggie(1982)证明，在原子模型内，当弯曲到达它们的鞍点时，硅中的弯曲能级降到 $E_{KD}-E_v\approx0.64$eV，$E_{KA}-E_v\approx0.87$eV，这表明迁移能 W_m 将会有大的改变。Jones(1980)指出，位错速度的最终表达式，以正规结构形式表示时与 Hirsch 模型(1979)的相同，尽管它们的意义和来源有所不同。此外，Jones(1983)从作为 DK 成核中心的重组位错上的重组缺陷(参见 6.4.3 节)、或称为孤子或反相缺陷，对这一理论进行了改进。重组缺陷代表电子深能级的局部悬挂键中心，它们的密度当然随掺杂改变，这导致 DK 成核率的掺杂依赖性。这一构图的基础是 Jones(1983)的重组缺陷的形成焓足够低的假设。另一计算(Teichler，1989a)推导出相当高的形成焓，因而这些缺陷具有低平衡浓度。据此，就理论而言，给予重组缺陷的平衡密度的问题似乎还未解决。直到现在，尽管作了大量的努力，实验上(在硅中)还没有探测到孤立重组位错的 EPR 信号，这可能表明它是一少见的构型。在同一篇文章中，Jones 讨论在 DK 成核过程中产生的高迁移率重组缺陷与带悬挂键的深能级弯曲的可能复合，在 DK 成核过程中，它们也许会变为低能量、浅能级弯曲。后者则由于上述的鞍点构型中浅能级的深化，而出现迁移能降低。

Jendrich 和 Haasen(1988)从形变 Sb-掺杂 Ge 的内耗测量提供的重要实验事实，引入一个深化的模型。他们证明反映几何弯曲运动的、较低努力过程的激活焓，在掺杂(2～4)$\times10^{17}$cm^{-3}Sb 时，降低 0.3～0.4eV。另一方面，由于弯曲对的形成，没有观察到高能量过程激活焓的掺杂依赖性。Jendrich 和 Haasen(1988)通过对现有的实验和理论数据的仔细讨论，得出结论认为所有已考虑过的模型都不能令人满意地描述实验结果。他们提出：表观 W_m 的掺杂依赖性反映了由低迁移率重组弯曲向高迁移率未重组弯曲的转变，后者由于悬挂键具有深能级，同时因为能级填充电子时能量增加，故 n 掺杂时其浓度增加。

在结束这一节之前，关于未掺杂材料中位错速度的理论应该再补充一点。上述的理论是描述单个位错在完美晶体中运动的相当理想的情况。Sumino(1989)讨论了杂质原子团在低应力下对近表面位错段的钉扎，指出如果条件不是如所考虑的那样理想，可能观察到其它效应。一个特别的例子就是由来自其它滑移系的位错的攀移或相互交割引入的割阶效应。正如 Haasen(1979)提出的，这些割阶可作为弯曲运动的"弱阻碍"或位错的强针扎

中心。因此对样品宏观塑性形变的情况，他们引入了位错迁移率理论图像的另--些新特点。

• p. 309 •

6.7 位错产生和塑性形变

6.7.1 位错成核

与本征点缺陷不同，位错从来不处于热平衡，因为与形成焓相比，形成熵很小。故而，半导体制造者主要面对三种可能产生位错的情况：晶体生长、热加工和在基片上生长外延层导致失配位错。在这一节的前半部，重点讨论前两步工艺。

在原则上可以生长任何不含位错的晶体。尽管对于延性金属，保持晶体不因表面损伤而引入位错是困难的。但对于锗和硅，则没有这样的问题。在硅和锗中的位错在室温是完全静止的。事实上，直到现在，不进行高掺杂，要生长无位错的 $A^{Ⅲ}B^{Ⅴ}$ 化合物晶体是不可能的。这是与这些材料中较高的位错迁移率以及与其中一种元素的蒸发引起的技术复杂问题有关。这些困难的存在以及在原来无位错材料中会产生位错使得对在何种条件下困难产生位错的研究很有意义(Alexander，1989)。

有一种理论涉及到在机械应力的作用下通过热起伏，位错圈成核。很明显，引入有关位错意味着通过应变能和位错圈核能两者的增加，而增加晶体的总能量。位错圈成核所需的推动力来自在位错圈滑移系中起作用的切应力作的功；功的大小与位错圈面积成比例。当位错圈生长时，能量经过一最大值而最终达到平衡。因此可定义临界半径 R_c 和活化能 E_c。所有合理的计算都显示 E_c 远超过任何温度下的热起伏。这表明在一完美晶体(包含平衡空位)中，不能用应力来产生位错。

因此必须研究与位错不同的缺陷作为成核中心的异相成核过程。对于半导体，下列过程是重要的：

(1) 表面损伤；

(2) 投入点缺陷的聚集；

(3) 位错圈在第二相沉淀物处的穿透。

在讨论这些过程之前，必须注意到 Vanhellemont 和 Claeys(1988a)在研究屈服(即源位错的成核和增殖)时，只认为上述的过程(1)和(3)(包括原生位错的增殖)是非均相的，而过程(2)是均相的(屈服)。

1) 表面损伤包括当大的局部应力施加到晶体表面薄层引起晶体两区域相对位移时发生的所有过程。例如，擦伤、研磨、硬度压痕、硬粒子冲击等。Hill 和 Rowcliffe(1974)研究了硅表面的硬度压痕，认为在局部克服了理论切强度后接着切口两面错位复合。这样产生的直径为 10μm 数量级的位错圈若要扩大，便需要高于相应物质的脆性--延性转变温度。

• p. 310 •

2) 当晶体从高温冷却时，典型的是在生长过程中，或通过一些杂质原子的析出(如硅中的氧)产生大量的自间隙(SI)，晶体内都会产生高于热平衡浓度的本征点缺陷。自然，半

导体中的空位(V)和SI的浓度都远低于金属的,但是因为势垒阻碍了SI和V的相互湮灭,非平衡浓度很难消除。因此消除晶体表面附近过剩点缺陷最常用的方法是在平行于紧密堆积晶格面球形结构中或由于弹性形变能导致的平面状结构中的附聚作用。在金刚石结构中,隐埋于基体中的双层V或SI分别相当本征和非本征层错。我们称这样的层错(SF)区的形成为通过附聚作用使位错成核的第一步。在化合物中,两个子晶格的V或SI共沉淀形成一个普通的层错,但通常这种理想情况是不能成立的。例如,如果GaAs中过剩的As原子呈间隙析出,通过相关数量Ga空位的发射,可形成一层完整的GaAs间隙层(其后导致六方As析出,这复杂步骤在此处暂不讨论(B. F. Lee 等,1988)。上面提到的SF被静止的Frank部分位错圈束缚。如果通过位错圈的攀移,其大小达到一定的临界尺寸,Shockley部分位错会自发在其中心成核,清除了SF,最终将Frank部分位错圈转变为理想棱柱位错圈(SF的非层错化—成核的第二步):

$$a/3[111] + a/6[\bar{2}11] \rightarrow a/2[011][(111)\text{中}]$$

合成位错的伯格斯矢量使某些适当位错圈段在(11 1)或(1 $\bar{1}$1)而滑移(第三步)。

在此,得出所有异相成核机制的一个基本原则:扩展位错圈需要克服由位错圈各部分相互作用引起的反向应力。对于圆形环的一个粗略估计显示,在切应力τ下扩展的临界半径是

$$R_c = \mu b/2\tau$$

其中,$\mu b^2/2$代表线张力,μ为适当的切变模量。对于硅典型值($b = 3.85\times10^{-10}$m,μ=63.4MPa,τ=10MPa),R_c为1.25μm。小于1μm的位错圈要扩展,需要高度的应力集中。

因此,攀移力(包括点缺陷过饱和引起的化学部分和可能的机械部分)必须足够大以使位错圈达到临界尺寸,从而使位错圈段的滑移运动和增殖成为困难。这样,位错产生的第二阶段开始了,即增殖。我们将在下一节讨论。

Vanhellemont 等人在一系列的论文中分析了覆盖硅片的薄膜(如SiO_2,SiN_4等)边缘处位错的同质成核(Vanhellemont 等人,1987;Vanhellemont 和 Claeys,1988a,b)。由计算薄膜边缘的应力场可确定一特定的位错,其对于给定的基片取向和薄膜边缘取向,攀移生长最快,其次是滑移。对于CZ法生长的基片,作为位错成核中心的点缺陷是析出的间隙氧原子形成的SI。这一发现可以解释许多不同的几何结构的位错并由电子显微镜技术得到证实,但是通过攀移而生长的第一个 л 型位错的来源还不清楚。重要的是要注意薄膜边缘的应力场通过机械攀移力促进这特定区域内特定位错类型的SI的析出。

• p. 311 •

Föll 和 Kolbesen(1975)证明在"无位错"硅中的A-旋涡也是由SI附聚作用成核类型的非本征位错圈组成。Foell 和 Kolbesen 发现只有在高浓度碳($10^{17}cm^{-3}$)和氧($10^{18}cm^{-3}$)的情况下,才有带SF的位错圈。很明显,这些杂质使位错稳定而不是非层错化。观察到的位错圈相当大(0.5—1μm)。从它们的密度($10^6-10^7cm^{-3}$),可以推导出所研究的"无位错"晶体的位错密度约为$10^2-10^3cm^{-2}$。这些位错只有一部分通过释放一段棱柱环到滑移面变为可动。由文中给出的数据计算得A-旋涡的形成可除去晶体中$10^{13}-5\times10^{14}cm^{-3}$的SI。

必须强调,半导体中点缺陷积聚的趋势是与它们的电荷态强烈相关的,因而与费米能级的实际位置强烈相关。Lagowski 等(1984)在一篇文章中给出了令人信服的证据,该文

研究在水平 Bridgeman 技术生长的 GaAs 晶体中的电学掺杂对于原生位错 N_0 的强烈影响。未掺杂 GaAs 的 N_0 是 10^3cm^{-3}数量级，在 n 型材料中(由于 Si 或 Se 掺杂)N_0 下降到 0，而在 p 型(Zn)晶体中上升到 $5\times10^4cm^{-3}$。事实上，只有净掺杂产生影响。因为砷空位(V_{As})荷正电，与费米能级无关，因此对在低压条件下特定生长方法生长的晶体必然是 V_{Ga}的荷电态决定了作为位错生长第一步的双层空位的附聚作用。镓空位是在禁带下半部具有单个能级的受主。研究者声称当镓空位占主要地位时，产生砷反位缺陷(As_{Ga})而不是砷间隙原子，以生成双层空位。反应进行如下：

$$V_{Ga}^{--} + As_{Ga} \rightarrow As_{Ga} + V_{As}^{\cdot} + 3e^-$$

自由电子数减少，更促进砷原子进入镓空位(从而提供一个砷空位)。这意味着 GaAs 中通过过饱和空位的附聚作用的位错成核的第一步，是与$(n)^{-3}$成比例的，这与实验符合得很好。从这一模型也可以理解随着位错而产生的 As_{Ga}反位缺陷。

3) 第二相的粒子(如，氧化物)可以通过体积失配或粒子与基体间热膨胀的差异在它周围体产生位错圈。如 Ashby 和 Johnson(1969)指出，滑移位错圈在最大切应力的滑移面中的球形粒子周围出现。在许多情况中，这些位错圈的螺位错段在重复的交叉滑移后消失，只留下棱柱位错圈。从滑移向棱柱位错圈的转变并不总是发生：无位错 FZ-Si 中，420℃下加高切应力(200MPa)几个小时(700℃预处理)，可以在最高切应力面产生大的滑移位错圈(Kruechtenv.，1984；Alexander 等，1983)。计算 200MPa 切应力下位错圈扩展的临界半径，发现位错圈的产生半径，以及粒子的半径，至少达到 70nm。

• p. 312 •

请看液体覆盖下的晶体生长(液封 Czochrlski 法)，化合物中一种元素的析出或者覆盖剂的掺入都会使位错成核。晶体的应力-位错历程对于位错圈内核的发育起决定性作用。发育和增殖都属于位错产生的第二阶段：生长和增殖。作为这一节的结尾，我们必须指出另一类在金属合金中发生的位错成核：组分过冷。它依赖于系统组分的分布系数 k_1，凝固界面处的温度梯度，以及生长速度。局部过冷有可能使平面的凝固界面变得不稳定。凝固的晶体将会被分成许多晶胞，分隔晶胞的晶胞壁富含合金中一种组分。这些化学不均匀性与晶格常数的差异相联系，最终导致失配位错的小角晶界。人们已经讨论过是否熟知的 LEC-生长的 GaAs 胞状结构是由组分过冷造成。但是观察到的位错晶胞可通过晶体生长后退火产生，同时引起其它方法生成的位错的多边化。

6.7.2 位错增殖(塑性形变)

• p. 313 •

原生晶体的位错密度常用在晶体生长后冷却阶段的热应力作用下的塑性形变来解释。这一观点来自对晶体表面和沿位错面蚀痕上位错腐蚀坑的观察结果。6.7.1 节已说明这并不是一个完整的解释。首先，一些位错"源"必须通过其它球形缺陷成核，因而应力是有助于成核的。只有当达这样临界密度(10^3~10^4cm^{-2}数量级)的可动位错成核，位错才会运动和增殖—即，塑性形变-位错密度不断增加(高达若干数量级)。这一特点对于考虑改进晶体生长方法是十分重要的。因为这表明可能控制本征点缺陷和氧化物的析出要比完全消除热应力更为有效。晶体冷却以及其对塑性形变的影响经常是在弹性-塑性固体模型的范畴内研究的。现假设晶体的任何体积元引起的应力都可能弹性地包容热应力的一部

分 σ_{el}，过剩应力由塑性应变 ε_{pl} 消除，ε_{pl} 与 $\sigma-\sigma_{el}$ 成线性关系。由热应力的张量计算，在最大应力的滑移系中的切应力 τ，称为"屈服应力"τ_{el} 或"临界分切应力 CRSS"。重要调节生长条件使得在生长的晶体中任何部分的热应力都达不到 CRSS。这一概念可能也适用于位错对应力分布"瞬时"响应的 f. c. c. 金属，但是由于半导体中热激活位错运动(参见 6.5 节)，晶体的受热历程就起重要作用。切应力和塑性形变间的关系是多方面的，况且，同一 ε_{pl} 对少数扩散运动位错或许多慢速运动位错可能都是合适的，因而最终出现的位错密度依赖于整个冷却过程的应力和温度。CRSS 的概念主要遇到的困难是忽视了时间量纲，同时连位错活动也没有假定一起始应力(不总是正确)。在 Voelk(1988)和 Voelk 等人(1987)在原生 InP 晶体(LEC 生长)中位错动态特性的基础上对该晶体生长位错的密度和分布进行了半定量分析。位错特性的数据是由标准形变测试得到的：单晶沿一远离所有高度对称方向的轴进行单轴压缩。这样，主要一个滑移系被激活：大约 80%的位错都同属一个伯格斯矢量和滑移面(单滑移)。这些测试的优点是，晶体只有约 $104\mathrm{cm}^{-2}$ 生长位错，这样位错的成核就不会受干扰。压缩实验必须在恒定应变率 $\dot{\varepsilon}$(动态测试得到的应力-应变曲线)或恒定切应力(蠕变实验)下进行。60 年代时对这些形变测试作过一次分析，可以参阅 Alexander 和 Haasen(1968)，Alexander(1986)的评述论文。这儿我们只给出基本内容：在应用位错速度 $v(\tau,T)$ 的(6-1)式于塑性形变，即大量位错同时发生活动；必须用有效应力代替施加到晶体上的切应力 τ

$$\tau_{eff} = \tau - A\sqrt{N} \tag{6-13}$$

其中，N 为实际位错速度。对于单滑移，$A\sqrt{N}$ 项主要由基本滑移系的平行位错产生，可从弹性理论计算得。等式(6-13)表示了其它位错的应力场对应力 τ 的屏蔽。

为了计算形变过程中，位错密度 N 的发展，必须了解位错增殖的规律。从锗和硅的实验得到一可靠的近似：

$$\mathrm{d}N = NK\tau_{eff}^{n}v\mathrm{d}t \tag{6-14}$$

(n 为 1 或 0)。由(6-14)式可清楚地看出，增殖通过优点发展，而不是由固定的源如 Frank-Read 源所致。对于化合物，情况可能不同，因为位错圈的各短有着完全不同的迁移率，所以在形变初期，只有合适取向的表面源才是活性的(Kesteloot，1981)。人们对这些源的性质还不太清楚；它们可能是由表明损伤引起的。

式(6-14)中的应力指数 n 依赖于位错密度：对于微弱形变的晶体，n 为 0(并不明显依赖于应力)；在严重形变晶体中，n 变为 1(变极子的发展决定了位错增殖)(Alexander，1986)。

将式(6-1)，(6-13)和(6-14)与 Oroman 关系合并：

$$\dot{\varepsilon}_{pl} = Nbv \tag{6-15}$$

· p. 314 ·

其中，将塑性形变率作为可动位错流处理，在一定温度下可以计算位错密度 N 和应力 τ(动态测试)或塑性形变 ε_{pl}(蠕变测试)作为时间的函数。

式(6-1)和(6-13)—(6-15)为低位错晶体的屈服点现象提供了一种简单的计算法(Johnston 和 Gilman，1959)。只要 N 值小($<104\mathrm{cm}^{-2}$)，由实验得到的应变率 $\dot{\varepsilon}$ 必然主要来自弹性应变

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\tau}/G + Nbv$$

其中,G 为样品和机械的有效切模量。

因此应力随时间准弹性地增加。同时,位错密度也增加直到应力-应变曲线的上屈服点,这点(Nbv)第一次等于 ε。持续形变进一步使 N 增加,而应力下降。这使得弹性项变负:应力-应变曲线具有负的斜率。最终,在下屈服点(Nbv)再次等于 ε,但是此时位错密度大约比在上屈服点处大 3 倍。从下屈服点起,应变硬化控制了应力,应力-应变曲线像许多金属中的一样,具有三段图形。

如上所述,对于塑性形变第一阶段的分析是很容易的,因为大多数在形变中变为静止的位错是作为多极子存在的,因此并不对应力的屏蔽有多大的影响。为了计算从凝固温度下冷却的晶体的塑性形变产生的(局部)位错密度,我们如下进行:首先,对已达临界长度的成核源位错选定一合理浓度;其次,要顾及晶体的各体积元通过特定的晶体生长设备的特定温度场。当然,生长速度会引入时间这一量纲。有趣的是,不仅能慢速生长出好的晶体(因为可以较好控制热应力),而且稍大的生长速率也可能是合适的:晶体在进入位错移动缓慢的低温区前,因时间太短,位错难以大量增殖。这种变相方法可用于生长无位错硅。但对于 $A^{Ⅲ}B^{Ⅴ}$ 化合物,位错更易移动,所需的生长速度太高,目前还无法实现。

6.7.3 失配位错的产生

器件制造中最常见的一步就是在衬底晶体上生长一层不同晶格常数的半导体材料。由基本原则可知,生长层有一临界厚度 t_c,超过此厚度时,会在界面区域引入含刃型成分的位错使系统总能量降低。t_c 依赖于晶格失配 δ。但是,实验证据表明,在无位错衬底上,经常生长出厚度超过 t_c 的无位错层。由此,必然得到失配位错成核也必须克服一定势垒的结论。

事实上,当代理论(Dodson 和 Tsao,1987;Hull 等,1989)并没有考虑平衡情形,而是通过失配位错的成核和传播来考虑亚稳无位错状态的弛豫。应用 6.7.2 节提出的微动态理论或相似的明显,这些理论给出对已知热历程的多层系统失配位错密度的计算方法。"决定是否应变弛豫的一个判断因素是厚度和在该温度下的时间。"(Hull 等,1989)。Hull 等人对于电子显微镜观察到的塑性,描述了对 Ge_xSi_{1-x}/Si 系计算所需参数的测量方法。正如所有按微动态理论计算的一样,必须预先知道第一个源位错的来源和密度。Hagen 和 Strunk(1978)描述了形成这样一个源的可能机制。实际上,在基片没有螺位错源的情况,对第一个失配位错的起源还没有被普遍接受的模型(近期的研究着重于部分位错成核,Hirsch,1991)。对于超过均匀成核位错 2%的失配位错,有人认为表面台阶处的位错半圈可能是这类失配位错源(Eaglesham 等,1989)。对于较低的失配位错,这些研究者最近发现一类新的位错源。它由一类特别的层错组成,其束缚的部分位错可分解成一Shockley 部分位错和一个理想位错。事实上,可以产生六个同滑移面上的理想位错,且这一过程是自重复的。这些特性是由 Si(100)上 Ge_xSi_{1-x}层的电子显微镜研究结果得出的。但这种类型失配位错的来源是否经常发生,还需进一步研究。

6.7.4 借助位错的吸收

在硅器件的高温处理过程中，金属原子大多以硅化物析出淀积；这些淀积物一定要将它在其后除去。如 Ourmazd(1986)所示，原则上可以通过两步做到这一点：首先，淀积物被自间隙原子脉冲溶解，然后金属原子被固定(吸收)在远离器件有源区的应变区域。应变引发吸收机制可能是由表面损伤(正面或背面)，或磷扩散，或薄膜淀积，或体材料中活性区约 20μm 以下的缺陷层产生的。后一种技术被称为"本征吸收"。实际上，位错产生是由氧化物淀积诱发的。在那些氧化物形成之前，氧原子必然从活化层外扩散。

6.8 致　　谢

作者感谢 W. Schroeter 阅读手稿并提出建议。

6.9 参 考 文 献

Alexander, H. (1974), *J. de Phys. 33*, C7-173.
Alexander, H. (1979), *J. de Phys. 40*, C6-1.
Alexander, H. (1984), In: *Dislocations 1984:* Veyssiere, P., Kubin, L., Castaing, J. (Eds.). Paris: CNRS 283.
Alexander, H. (1986), In: *Dislocations in Solids:* Nabarro, F. R. N. (Ed.). Amsterdam: North Holland, vol. 7, 113.
Alexander, H. (1989), *Rad. Eff. Def. Sol. 111–112*, 1.
Alexander, H., Gottschalk, H. (1989), *Inst. Phys. Conf. Ser. 104*, 281.
Alexander, H., Haasen, P. (1968), In: *Solid State Physics*. New York: Academic Press, Vol. 22, p. 27.
Alexander, H., Eppenstein, H., Gottschalk, H., Wendler, S. (1980), *J. Microsc. 118*, 13.
Alexander, H., Kisielowski-Kemmerich, C., Weber, E. R. (1983), *Physica 116B*, 583.
Alexander, H., Kisielowski-Kemmerich, C., Swalski, A. T. (1987), *Phys. Stat. Sol. (a) 104*, 183.
Alexander, H., Dietrich, S., Hühne, M., Kolbe, M., Weber, G. (1990), *Phys. Stat. Sol. (a) 117*, 417.
Alstrup, I., Marklund, S. (1977), *Phys. Stat. Sol. (b) 80*, 301.
Androussi, Y., Vanderschaeve, G., Lefebvre, A. (1987), *Inst. Phys. Conf. Ser. 87*, 291.
Ashby, M. F., Johnson, L. (1969), *Phil. Mag. 20*, 1009.
Baraff, G. A., Kane, E. O., Schlüter, M. (1980), *Phys. Rev. B21*, 5662.
Bartelsen, L. (1977), *Phys. Stat. Sol. (b) 81*, 471.
Baumann, F. H., Schröter, W. (1983a), *Phys. Stat. Sol. (a) 79*, K 123.
Baumann, F. H., Schröter, W. (1983b), *Phil. Mag. B48*, 55.
Bazhenov, A. V., Krasilnikova, L. L. (1986), *Sov. Phys. Sol. State 28*, 128.
Belgavskii, V. I., Darinskii, B. M., Sviridov, V. V. (1985), *Sov. Phys. Sol. State 27*, 658.
Blanc, J. (1975), *Phil. Mag. 32*, 1023.
Bourret, A., Desseaux-Thibault, J., Lancon, F. (1983), *J. de Phys. 44*, C4-15.
Brohl, M. (1990), Thesis Univ. Köln.
Brohl, M., Alexander, H. (1989), *Inst. Phys. Conf. Ser. 104*, 163.
Brohl, M., Kisielowski-Kemmerich, C., Alexander, H. (1987), *Appl. Phys. Lett. 50*, 1733.
Brohl, M., Dressel, M., Helberg, H. W., Alexander, H. (1990), *Phil. Mag. B61*, 97.
Castaing, J., Veyssiere, P., Kubin, L. P., Rabier, J. (1981), *Phil. Mag. A44*, 1407.
Celli, V., Gold, A., Thomson, R. (1962), *Phys. Rev. Lett. 8*, 96.
Celli, V., Kabler, M., Ninomiya, T., Thomson, R. (1963), *Phys. Rev. 131*, 58.
Chaudhuri, A. R., Patel, J. R., Rubin, J. (1962), *J. Appl. Phys. 33*, 2736.
Chelikovsky, J. R. (1982), *Phys. Rev. Lett. 49*, 1569.
Chelikovsky, J. R., Spence, J. C. H. (1984), *Phys. Rev. B30*, 694.
Choi, S. K., Mihara, M., Ninomiya, T. (1977), *Jap. J. Appl. Phys. 16*, 737.
Christoffel, E., Benchiguer, T., Goltzene, A., Schwab, C., Wang Guangyu, Wu Yu (1990), *Phys. Rev. B42*, 3461.
Claesson, A. (1979), *J. de Phys. 40 Suppl.*, C6-39.
Dodson, B. W., Tsao, J. Y. (1987), *Appl. Phys. Lett. 51*, 1325.
Drozdov, N. A., Patrin, A. A., Tkachev, V. D. (1976), *Sov. Phys. JETP Lett. 23*, 597.
Duesbery, M. S., Joos, B., Michel, D. J. (1991), *Phys. Rev. B43*, 5143.
Eaglesham, D. J., Maher, D. M., Kvam, E. P., Bean, J. C., Humphreys, C. J. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 187.
Erdmann, R., Alexander, H. (1979), *Phys. Stat. Sol. (a) 55*, 251.
Escaig, B. (1968), *J. de Phys. 29*, 225.
Fanelsa, A. (1989), *Diploma thesis Univ. Köln*.
Farber, B. Y., Gottschalk, H. (1991), in: *Polycrystalline Semiconductors, Schwäbisch Hall 1990.* Heidelberg: Springer, in press.
Farber, B. Y., Nikitenko, V. I. (1982), *Phys. Stat. Sol. (a) 73*, K14.
Farber, B. Y., Bondarenko, I. E., Nikitenko, V. I. (1981), *Sov. Phys. Sol. State 23*, 1285.
Farber, B. Y., Iunin, Y. L., Nikitenko, V. I. (1986), *Phys. Stat. Sol. (a) 97*, 469.
Farvacque, J. L., Vignaud, D., Depraetere, E., Sieber, B., Lefebvre, A. (1989), *Inst. Phys. Conf. Ser. 104*, 141.
Ferré, D., Diallo, A., Farvacque, J. L. (1990), *Rev. Phys. Appl. 25*, 177.
Figielski, T. (1978), *Sol. State Electron. 21*, 1403.
Föll, H., Kolbesen, B. O. (1975), *Appl. Phys. 8*, 319.
Friedel, J. (1964), Dislocations (Pergamon Press).
Frisch, H. L., Patel, J. R. (1967), *Phys. Rev. Lett. 18*, 784.
Gelsdorf, F., Schröter, W. (1984), *Phil. Mag. A49*, L35.
George, A., Champier, G. (1980), *Scripta Metall. 14*, 399.
George, A., Michot, G. (1982), *J. Appl. Cryst. 15*, 412.
George, A., Rabier, J. (1987), *Rev. Phys. Appl. 22*, 941.
George, A., Escaravage, C., Champier, G., Schröter, W. (1972), *Phys. Stat. Sol. (b) 53*, 483.
Gerthsen, D. (1986), *Phys. Stat. Sol. (a) 97*, 527.
Gottschalk, H., Patzer, G., Alexander, H. (1978), *Phys. Stat. Sol. (a) 45*, 207.
Gottschalk, H., Alexander, H., Dietz, V. (1987), *Inst. Phys. Conf. Ser. 87*, 339.
Grazhulis, V. A. (1979), *J. de Physique 40*, Suppl. C6-59.
Gröhlich, M. (1987), Thesis Univ. Göttingen.
Grosbras, P., Demenet, J. L., Garem, H., Desoyer, J. C. (1984), *Phys. Stat. Sol. (a) 84*, 481.

Gutmanas, E. Y., Travitzky, N., Haasen, P. (1979), *Phys. Stat. Sol. (a) 51*, 435.
Haasen, P. (1975), *Phys. Stat. Sol. (a) 28*, 145.
Haasen, P. (1979), *J. de Phys. 40*, C6-111.
Haasen, P., Seeger, A. (1958), *Halbleiterprobleme IV:* Schottky, W. (Ed.). Braunschweig: Vieweg, p. 68.
Haasen, P., Müller, H., Zoth, G. (1983), *J. de Phys. 44*, C4-365.
Hagen, W., Strunk, H. P. (1978), *Appl. Phys. 17*, 85.
Heggie, M. (1982), *Thesis Univ. Exeter.*
Heggie, M., Jones, R. (1983), *Phil. Mag. B48*, 365.
Heggie, M., Jones, R. (1987), *Inst. Phys. Conf. Ser. 87*, 367.
Heggie, M., Jones, R., Lister, G. M. S., Umerski, A. (1989), *Inst. Phys. Conf. Ser. 104*, 43.
Heister, E. (1982), *Diploma thesis Univ. Köln.*
Higgs, V., Lightowlers, E. C., Kightley, P. K. (1990a), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 163*, 57
Higgs, V., Davies, G., Kubiak, R. (1990b), *Int. Conf. Shallow Impur. Semicond. London.*
Higgs, V., Norman, C. E., Lightowlers, E. C., Kightley, P. K. (1991), in: *Microscopic Semiconducting Materials.* Oxford: Oxford University Press.
Hill, M. J., Rowcliffe, D. J. (1974), *J. Mater. Sci. 9*, 1569.
Hirsch, P. B. (1979), *J. de Phys. 40*, C6-117.
Hirsch, P. B. (1980), *J. Microsc. 118*, 3.
Hirsch, P. B. (1991), in: *Polycrystalline Semiconductors, Schwäbisch Hall 1990.* Heidelberg: Springer, in press.
Hirsch, P. B., Ourmazd, A., Pirouz, P. (1981), *Inst. Phys. Conf. Ser. 60*, 29.
Hirth, J. P., Lothe, J. (1982), *Theory of Dislocations* (2. ed.). New York: Wiley.
Hull, R., Bean, J. C., Buescher, C. (1989), *J. Appl. Phys. 66*, 5837.
Hutson, A. R. (1983). *Physica 116B*, 650.
Imai, M., Sumino, K. (1983), *Philos. Mag. A 47*, 599.
Izotov, A. N., Kolyubakin, A. I., Shevchenko, S. A., Steinman, E. A. (1990), *Defect Control in Semicond.:* Sumino, K. (Ed.), North Holland, 1447.
Jebasinski, R. (1989), *Diploma thesis Univ. Köln.*
Jendrich, U., Haasen, P. (1988), *Phys. Stat. Sol. (a) 108*, 553.
Johnston, W. G., Gilman, J. J. (1959), *J. Appl. Phys. 30*, 129.
Jones, R. (1977), *Phil. Mag. 35*, 57.
Jones, R. (1980), *Phil. Mag. B42*, 213.
Jones, R. (1983), *J. de Phys. 44*, C4-61.
Jones, R. (1985), In: *Dislocations in Solids:* Suzuki, H., Ninomiya, T., Sumino, K., Takeuchi, S. (Eds.). Univ. of Tokyo Press 343.
Jones, R., Marklund, S. (1980), *Phys. Stat. Sol. (b) 101*, 585.
Jones, R., Öberg, S., Marklund, S. (1981), *Phil. Mag. B43*, 839.
Keating, P. N. (1966), *Phys. Rev. 145*, 637.
Kesteloot, R. (1981), *Thesis Univ. Lille.*
Kimerling, L. C., Patel, J. R. (1979), *Appl. Phys. Lett. 34*, 73.
Kimerling, L. C., Patel, J. R., Benton, J. L., Freeland, P. E. (1981), *Inst. Phys. Conf. Ser. 59*, 401.
Kirichenko, L. G., Petrenko, V. F., Uimin, G. V. (1978), *Sov. Phys. JETP 47*, 389.
Kisielowski-Kemmerich, C. (1982), *Diploma thesis Univ. Köln.*
Kisielowski-Kemmerich, C. (1989), *Inst. Phys. Conf. Ser. 104*, 187.
Kisielowski-Kemmerich, C. (1990), *Phys. Stat. Sol. (b) 161*, 11.
Kisielowski-Kemmerich, C., Alexander, H. (1988), In: *Defects in Crystals:* Mizera, E. (Ed.), Singapore: World Scientific Publ., p. 290.
Kisielowski-Kemmerich, C., Weber, E. R. (1991), *Phys. Rev. B44*, 1600.
Kisielowski-Kemmerich, C., Weber, G., Alexander, H. (1985), *J. Electronic Mater. 14a*, 387.
Kisielowski-Kemmerich, C., Czaschke, J., Alexander, H. (1986), *Mater. Sci. Forum 10–12*, 745.
Kisielowski, C., Palm, J., Bollig, B., Alexander, H. (1991), *Phys. Rev. B44*, 1588.
Kittler, W., Seifert, W. (1981), *Phys. Stat. Sol. (a) 66*, 573.
Koizumi, H., Ninomiya, T. (1978), *J. Phys. Soc. Jap. 44*, 898.
Kronewitz, J., Schröter, W. (1987), *Izvest. Acad. Nauk USSR, Ser Fiz. 51*, 682.
Krüchten v., M. (1984), *Diploma thesis Univ. Köln*
Krüger, J., Alexander, H. (1991), *16. Int. Conf. Def. Semic.*, to be publ.
Küsters, K.-H., Alexander, H. (1983), *Physica 116B*, 594.
Kulkarni, S. B., Williams, W. S. (1976), *J. Appl. Phys. 47*, 4318.
Kveder, V. V., Ossipyan, Y. A., Shalynin, A. I. (1984), *Sov. Phys. JETP Lett. 40*, 729.
Kveder, V. V., Koshelev, A. E., Mchedlidze, T. R., Ossipyan, Y. A., Shalynin, A. I. (1989), *Sov. Phys. JETP 68*, 1041.
Labusch, R., Schröter, W. (1980), In: *Dislocations in Solids:* Nabarro, F. R. N. (Ed.). Amsterdam: North Holland V. *5*, 129.
Lagowski, J., Gatos, H. C. (1982), *Appl. Phys. Lett. 40*, 342.
Lagowski, J., Gatos, H. C., Aoyama, T., Lin, D. G. (1984), *Appl. Phys. Lett. 45*, 680.
Lee, Y.-H., Corbett, J. W. (1976), *Phys. Rev. B13*, 2653.
Lee, D. M., Posthill, J. B., Shimura, F., Rozgonyi, G. A. (1988), *Appl. Phys. Lett. 53*, 370.
Lee, B. F., Gronsky, R., Bourret, E. D. (1988), *J. Appl. Phys. 64*, 114.
Lelikov, Y. S., Rebane, Y. T., Shreter, Y. G. (1989), *Inst. Phys. Conf. Ser. 104*, 119.
Lodge, K. W., Altmann, S. L., Lapiccirella, A., Tomassini, N. (1984), *Phil. Mag. B49*, 41.
Lodge, K. W., Lapiccirella, A., Battistoni, C., Tomassini, N., Altmann, S. (1989), *Phil. Mag. A 60*, 643.
Louchet, F. (1981), *Phil. Mag. 43*, 1289.
Louchet, F., George, A. (1983), *J. de Phys. 44*, C4-51.
Louchet, F., Thibault-Desseaux, J. (1987), *Rev. Phys. Appl. 22*, 207.
Lu, G., Cockayne, D. J. H. (1983), *Physica 116B*, 646.

Maeda, K. (1988), In: *Defects in Crystals:* Mizera, E. (Ed.). Singapore: World Scient. Publ., 153.
Maeda, K., Takeuchi, S. (1981), *Jap. J. Appl. Phys. 20,* L165.
Maeda, K., Takeuchi, S. (1985), In: *Dislocations in Solids:* Suzuki, H., Ninomiya, T., Sumino, K., Takeuchi, S. (Eds.). Tokyo: Univ. Press 433.
Maeda, K., Yamashita, Y. (1989), *Inst. Phys. Conf. Ser. 104,* 269.
Marheine, C. (1989), *Thesis Univ. Göttingen.*
Marklund, S. (1979), *Phys. Stat. Sol. (b) 92,* 83.
Marklund, S. (1980), *Phys. Stat. Sol. (b) 100,* 83.
Marklund, S. (1981), *Phys. Stat. Sol. (b) 108,* 97.
Marklund, S. (1983), *J. de Phys. 44,* C4-25.
Marklund, S. (1985), *Solid State Commun. 54,* 555.
Maroudas, D., Brown, R. A. (1991), *J. Appl. Phys. 69,* 3865.
Mauger, A., Bourgoin, J. C., Allan, G., Lannoo, M., Billard, M. (1987), *Phys. Rev. B35,* 1267.
Möller, H.-J. (1978), *Acta Metall. 26,* 963.
Müller, H. (1982), *Thesis Univ. Göttingen.*
Myung, H.-J. (1987), *Diploma thesis Univ. Göttingen.*
Nikitenko, V. I., Farber, B. Y., Iunin, Y. L. (1985), *JETP Lett. 41,* 124.
Nikitenko, V. I., Farber, B. Y., Iunin, Y. L. (1987), *Sov. Phys. JETP 66,* 738.
Nikitenko, V. I., Farber, B. Y. (1989), *Inst. Phys. Conf. Ser. 104,* 257.
Nitecki, R., Pohoryles, B. (1985), *Appl. Phys. A36,* 55.
Nitecki, R., Labusch, R. (1988), *Phil. Mag. B58,* 285.
Northrup, J. E., Cohen, M. L., Chelikowsky, J. R., Spence, J. C. H., Olsen, A. (1981), *Phys. Rev. B24,* 4623.
Öberg, S. (1981), *Phys. Stat. Sol. (b) 108,* 357.
Ohori, K., Sumino, K. (1972), *Phys. Stat. Sol. (a) 14,* 489.
Omling, P., Weber, E. R., Montelius, L., Alexander, H., Michel, J. (1985), *Phys. Rev. B32,* 6571.
Omling, P., Weber, E. R., Samuelson, L. (1986), *Phys. Rev. B33,* 5880.
Omri, M., Tete, C., Michel, J.-P., George, A. (1987), *Phil. Mag. A45,* 601.
Ono, K., Sumino, K. (1980), *Jap. J. Appl. Phys. 19,* L 629.
Ono, K., Sumino, K. (1983), *J. Appl. Phys. 54,* 4426.
Ossipyan, Y. A. (1982), *Sov. Scient. Rev. Sect. 4a:* Khalatnikov, J. M. (Ed.), 219.
Ossipyan, Y. A. (1985), In: *Dislocations in Solids:* Suzuki, H., Ninomiya, T., Sumino, K., Takeuchi, S. (Eds.). Tokyo: Univ. Press. 369.
Ossipyan, Y. A., Petrenko, V. F. (1975), *Sov. Phys. JETP 42,* 695.
Ossipyan, Y. A., Savchenko, I. B. (1968), *Sov. Phys. JETP Lett. 7,* 100.
Ossipyan, Y. A., Shiksaidov, M. S. (1974), *Sov. Phys. Sol. State 15,* 2475.
Ossipyan, Y. A., Petrenko, V. F., Zaretskii, A. V., Whitworth, R. W. (1986), *Adv. Phys. 35,* 115.
Ossipyan, Y. A., Negriy, V. D., Bulyonkov, N. A. (1987), *Izvest. Acad. Nauk USSR Ser Fiz. 51,* 1458.
Ourmazd, A. (1986), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 59,* 331.
Packeiser, G. (1980), *Phil. Mag. A41,* 459.
Packeiser, G., Haasen, P. (1977), *Phil. Mag. 35,* 821.
Palm, J., Kisielowski-Kemmerich, C., Alexander, H. (1991), *Appl. Phys. Lett. 58,* 68.
Patel, J. R., Testardi, L. R. (1977a), *Appl. Phys. Lett. 30,* 3.
Patel, J. R., Testardi, L. R. (1977b), *Phys. Rev. B15,* 4124.
Patel, J. R., Testardi, L. R., Freeland, P. E. (1976), *Phys. Rev. B13,* 3548.
Peaker, A. R., Hamilton, B., Lahiji, G. R., Turc, I. E., Lorimer, G. (1989), *Mater. Sci. Eng. B4,* 123.
Petrenko, V. F., Whitworth, R. W. (1980), *Phil. Mag. A41,* 681.
Pethukov, P. V. (1988), *Sov. Phys. Sol. State 30,* 1669.
Phillips, J. C., van Vechten, J. A. (1969). *Phys. Rev. Lett. 23,* 1115.
Pirouz, P. (1987), *Scripta Metall. 21,* 1463.
Pirouz, P. (1989), *Scripta Metall. 23,* 401.
Pohoryles, B. (1989), *Inst. Phys. Conf. Ser. 104,* 175.
Rabier, J. (1989), *Inst. Phys. Conf. Ser. 104,* 327.
Rabier, J., Boivin, P. (1990), *Phil. Mag. A61,* 673.
Ray, I. L. F., Cockayne, D. J. H. (1970), *Phil. Mag. 22,* 853.
Ray, I. L. F., Cockayne, D. J. H. (1971), *Proc. Roy. Soc. London Ser. A325,* 543.
Read, W. T. Jr. (1954), *Phil. Mag. 45,* 775, 1119.
Rybin, V. V., Orlov, A. M. (1970), *Sov. Phys. Sol. State 11,* 2635.
Sauer, R., Weber, J., Stolz, J., Weber, E. R., Küsters, K.-H., Alexander, H. (1985), *Appl. Phys. A36,* 1.
Sauer, R., Kisielowski-Kemmerich, C., Alexander, H. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57,* 1472.
Schaumburg, H. (1972), *Phil. Mag. 25,* 1429.
Schröter, W. (1978), *Inst. Phys. Conf. Ser. 46,* 114.
Schroter, W., Labusch, R., Haasen, P. (1977), *Phys. Rev. B15,* 4121.
Schröter, W., Scheibe, E., Schoen, H. (1980), *J. Microsc. 118,* 23.
Seitz, F. (1952), *Phys. Rev. 88,* 722.
Shikin, V. B., Shikina, N. I. (1988), *Phys. Stat. Sol. (a) 108,* 669.
Shockley, W. (1953), *Phys. Rev. 91,* 228.
Siethoff, H., Behrensmeier, R. (1990), *J. Appl. Phys. 67,* 3673.
Siethoff, H., Brion, H. G., Schröter, W. (1991), *Phys. Stat. Sol. (a) 125,* 191.
Skowronski, M., Lagowski, J., Milshtein, M., Kang, C. H., Dabkowski, F. P., Hennel, A., Gatos, H. C. (1987), *J. Appl. Phys. 62,* 3791.
Southgate, P. D., Attard, A. E. (1963), *J. Appl. Phys. 34,* 855.
Suezawa, M., Sumino, K. (1986), *Jap. J. Appl. Phys. 25,* 533.
Suezawa, M., Sumino, K., Iwaizumi, M. (1981), *Inst. Phys. Conf. Ser. 59,* 407.
Sumino, K. (1989), *Inst. Phys. Conf. Ser. 104,* 245.
Takeuchi, S., Maeda, K., Nakagawa, K. (1983), *MRS Symp. Proc. 14,* 461.
Takeuchi, S., Suzuki, K., Maeda, K., Iwanaga, H.

(1984), *Phil. Mag. A50*, 171.
Tarbaev, N. I., Schreiber, J., Shepelski, G. A. (1988), *Phys. Stat. Sol. (a) 110*, 97.
Teichler, H. (1975), *Inst. Phys. Conf. Ser. 23*, 374.
Teichler, H. (1979), *J. de Phys. 40*, C6-43.
Teichler, H. (1989a), *Inst. Phys. Conf. Ser. 104*, 57.
Teichler, H. (1989b), In: *Polycrystalline Semicond.*: Möller, H. J., Strunk, H. P., Werner, J. H. (Eds.), Heidelberg: Springer, p. 25.
Teichler, H. (1990), In: *Proc. Polyse '90*: Werner, J. H., Strunk, H. P. (Eds.). Heidelberg: Springer, in press.
Teichler, H., Gröhlich, M. (1987), *Izv. Acad. Nauk USSR 51*, 657.
Teichler, H., Marheine, C. (1987), *Izv. Acad. Nauk USSR 51*, 663.
Thibault-Desseaux, J., Kirchner, H. O. K., Putaux, J. L. (1989), *Phil. Mag. A60*, 385.
Tillmann, J. (1976), *Thesis Univ. Köln.*
Trinczek, U. (1990), *Diploma thesis Univ. Göttingen.*
Usadel, K. D., Schröter, W. (1978), *Phil. Mag. 37*, 217.
Vanhellemont, J., Claeys, C. (1987), *J. Appl. Phys. 62*, 3960.
Vanhellemont, J., Claeys, C. (1988a), *J. Electrochem. Soc. 135*, 1509.
Vanhellemont, J., Claeys, C. (1988b), *J. Appl. Phys. 63*, 5703.
Vanhellemont, J., Amelinckx, S., Claeys, C. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 2170, 2176.
Veth, J. (1983), *Thesis Univ. Göttingen.*
Veth, H., Teichler, H. (1984), *Phil. Mag. B49*, 231.
Völkl, J. (1988), *Thesis Univ. Erlangen.*
Völkl, J., Müller, G., Blum, W. (1987), *J. Crystal Growth 83*, 383.
Wang, Y. L., Teichler, H. (1989), *Phys. Stat. Sol. (b) 154*, 649.
Wattenbach, M., Kisielowski-Kemmerich, C., Alexander, H. (1989), *Mater. Sci. Forum 38–41*, 73.
Wattenbach, M., Kisielowski-Kemmerich, C., Alexander, H., Kveder, V. V., Mchedlidze, T. R., Ossipyan, Y. A. (1990), *Phys. Stat. Sol. (b) 158*, K49.
Weber, W. (1977), *Phys. Rev. B15*, 4789.
Weber, E. R., Alexander, H. (1979), *J. de Phys. 40*, C6-101.
Weiß, W. (1980), *Diploma thesis Univ. Köln.*
Wessel, K., Alexander, H. (1977), *Phil. Mag. 35*, 1523.
Wilshaw, P. R. (1990), in: *Polycrystalline Semiconductors, Schwäbisch Hall 1990*. Heidelberg: Springer, in press.
Wilshaw, P. R., Booker, G. R. (1985), *Inst. Phys. Conf. Ser. 76*, 329.
Wilshaw, P. R., Fell, T. S. (1989), *Inst. Phys. Conf. Ser. 104*, 85.
Winter, S. (1978), *Phys. Stat. Sol. (b) 90*, 289.
Wosinski, T. (1990), *Defect Control in Semicond. Yokohama*: Sumino, K. (Ed.), North Holland, 1465.
Wosinski, T., Figielski, T. (1989), *Inst. Phys. Conf. Ser. 104*, 187.
Zoth, G. (1986), *Thesis Univ. Göttingen.*

一般阅读资料

Alexander, H. (1986), "Dislocations in Covalent Crystals", in: *Dislocations in Solids*, Vol. 7: Nabarro, F. R. N. (Ed.). Amsterdam: North Holland, p. 113.
Alexander, H., Haasen, P. (1968), "Dislocations and Plastic Flow in the Diamond Structure", in: *Solid State Physics*, Vol. 22: Seitz, F., Turnbull, D., Ehrenreich, H. (Eds.). New York: Academic Press, p. 27.
Benedek, G., Cavallini, A., Schröter, W. (Eds.) (1989), *Point and Extended Defects in Semiconductors*. New York: Plenum Press.
Philibert, J., Sieber, B., Zozime, A. (Eds.) (1983), "Propriétés et Structure des Dislocations dans les Semiconducteurs", *J de Physique 44*, C4.
Roberts, S. G., Holt, D. B., Wilshaw, P. R. (Eds.) (1989), "Structure and Properties of Dislocations in Semiconductors", *Inst. Phys. Conf. Ser.* Vol. 104.

7 半导体中的晶界

Jany Thibault, Jean L. Rouvière and Alain Bourret
Gentre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, Grenoble, France
(施小忠 译 施惠英 校)

目录

符号与缩语表

$\boldsymbol{A}$	旋转矩阵
$\boldsymbol{b},\boldsymbol{b}_0,\boldsymbol{b}_t$	位错的伯格斯矢量
b_g	滑动的 DSC 位错
c_n	决定动力学特性的参数
D	两个位错的间距
e	电子电荷
e_n	决定特征频率的参数
E_0	浅体能级
E_F	费米能级
$E_F^{neutral}$	中性交界面中的费米能级
E_C	导带能
$E(\Theta)$	能级
ΔE_0	指数电子密度衰减宽度

f	频率
$\boldsymbol{f}$	驱动力
f_t	费米分布函数
$\boldsymbol{h}$	平行 GB 平面的投影
h_0, h_t	晶界的伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}_0, \boldsymbol{b}_t$ 半当量的投影
h, k, l	晶界面坐标
h', k', l'	旋转轴
$\boldsymbol{I}$	单位矩阵
I_{CB}	流过晶界的电流
K	依赖于多子俘获和发射比的系数
L	相关长度
m^*	多子的有效质量
m_x	质量
$\boldsymbol{n}$	边界的法向
N	$\sum$ 值
N	原子数
N	多子浓度
$N_i(E_i)$	界面态的随机分布
Q	单位表面电荷
Q'	源于交界面态密度的电荷
Q_i	电荷增量
$\boldsymbol{r}$	GB 的矢量
r^O	O 晶格位置
$\boldsymbol{R}$	广义的旋转张量
s_1, s_2	CSL 的位移
$\boldsymbol{S}$	位错线的伯格斯矢量的总数
$\boldsymbol{t}$	一个晶粒相对于其它晶粒的刚体平移
$\boldsymbol{u}$	旋转轴的单位矢
$\boldsymbol{U}$	势能
$\boldsymbol{v}$	GB 的速度
v_{th}	多子的热运动速度
V	电压
w	高斯势的起伏变化
x, y, z	坐标
$\boldsymbol{\alpha}$	位错密度张量
$\bar{\alpha}$	位错表面的张量
$\boldsymbol{\beta}$	畸变张量
γ	小角倾斜边界单位表面的能量贡献
γ_d	位错的弹性贡献

ε	置换张量
Θ	晶粒的方向
μ	剪切模量
ν	泊松比
σ	电导率
σ	应力张量
σ_{xy}	应力张量的剪切分量
Σ	重合指数
τ	弛豫时间
φ_n	n 原子位置函数
Φ_B	能垒高度
ω	β 的旋转分量
CSL	重合位置点阵
dcp	双色图
DIGM	扩散引起的晶界迁移
DLTS	深能级瞬态谱测定法
DSC	不连续的错列完全
EBIC	电子束诱导电流
FIM	场离子显微术
GB	晶界
GBD	晶界位错
HREM	高分辨率电子显微术
LBIC	光束诱导电流
RBT	刚体平移
STEBIC	扫描透射电子显微术
STM	扫描隧道显微术
SU	结构单元
TEM	透射电子显微术

· p. 325 ·

7.1 引　言

目前,在某种程度上晶界(GB)被认为是结晶学上指定的晶带。然而,无定形区域还可能出现。比如在陶瓷材料的制作过程中,这些区域对材料的影响还不容忽视。本章主要集中于讨论前期的同质型的 GBs,虽然后来有更多的异质型包括在有关联的讨论部分。

本章分成五个部分,第一部分讨论晶界的不同描述,但不探究这些描述的形成过程。因此,我们首先对 GBs 进行几何探讨。这种 GBs 主要基于同种材料的两种晶格的对称关系。这种描述方式不但可为 GBs 可能的结构提供一个有益的介绍,而且还是描述周期交界面,对称性破坏和 GBs 中其它相关缺陷的强有力的手段。不过这种方式没有提供应力场和原子的信息。实际上用位错的 GB 描述是全面了解 GB 的第一个近似,而且熟练地应用弹性理论能够大大有助于解释许多 GB 行为(迁移,GBs 与其它缺陷的相互作用)。这种近似方法不适合大角间界情形,然而,用基于原子论计算的结构单元的描述似乎能更好地解释大角的 GBs 结构和行为。但以上近似方法存在一个主要的限制,这一限制起源于能量模拟中原子势的不确定性,即使目前能量得到更可靠的势。

第二部分中将给出与 GB 原子结构有关的实验结果。其中许多结果由 HREM 观察得到。在元素半导体领域,HREM 至少在刚过去的一段时间是认识 GBs 的原子结构的主要工具。然而有好几年,金属方面的极大多数 GB 模拟靠仅有的几个可用于比较的实验 HREM 结果得到计算,现在首次证明了元素半导体中的反位是真实的,新的可能性也被提及,这些新的可能性借助于扫描隧道显微术(STM)和原子探针场离子显微术(FIM)是可以得到的。由于已有大量的参考书讲到这些实验方法,本章不再介绍这些实验方法本身的详细情况。

第三部分将集中叙述半导体中 GBs 的电特性。这些 GBs 可能会显著地影响半导体材料的电子响应,而且 GB 处偏析出的附加的缺陷或杂质极有可能是 GB 电激活的根源,所以这部分将对这些缺陷和杂质给予特别的关注。

第四部分将描述包含 GBs 和其后 GB 调节的晶体形变。点缺陷与线缺陷间的剧烈的相互作用对 GBs 的行为产生的影响。这部分的重点将放在 GB 的迁移,沿迁移 GBs 加强的扩散,GB 复合和成穴等现象。

· p. 326 ·

最后列出了几本综合性文献供读者参考。这些文献给出了一般材料中 GBs 的概括。特别值得推荐的是 Grovernor(1985)写的评论文章,此文提供了半导体中 GB 特性的基础知识。

7.2 晶　界　描　述

7.2.1 定义和描述

晶界是分离同种晶体材料的两个晶粒的二维缺陷。这两个晶粒通过对称操作(Θ/t)相

联系。(Θ/t)是一个依照方向(Θ)和刚体平移(t)描述的两个晶粒间关系的函数。除对称操作以外，如果还知道边界的法向($\boldsymbol{n}$)和相对于给定源点的位置交界面，晶界就可以完全确定。当$\boldsymbol{n}$垂直于旋转轴，GB称作倾斜GB；反之，若$\boldsymbol{n}$平行于旋转轴，则称作扭转GB。混合GBs既有倾斜分量又有扭转分量。对称GB是相对于给定源点的位置交界面上的晶粒。根据交界面的几何形状，GB可能是平的，切割的或弯曲的，不过后者一般依赖于观察的范围。

前面的描述采用的是惟象方法。GBs也能根据它们的物理特性，比如扩散，GB迁移或滑移，缺陷或杂质的吸收进行描述。其中，有GB和GB缺陷诱导的应力场及交界面附近的原子的位置是重要的。

由于GBs的发现及对它们在材料科学中所起作用的了解，人们在努力寻找一个合适方法以描述由GB引起的完整晶体序列的偏离，同时也可以用来解释一些与此相关的特性。目前提出了以下几个不同的近似方法。

i）几何描述；

ii）位错描述；

iii）与能量描述相关的结构单元描述。

后面各段落中将考虑以上各种近似，且着重强调它们的作用及局限性。不管怎样，考虑到它们在全面了解半导体特性方面所起的越来越重要的作用，能量模拟中所含的不同的原子势将在专门的段落中给予详细介绍。

7.2.2 几何描述

基本上，几何近似是建立在有相同周期结构的两个相邻晶体这一前提下，因而两晶体间存在大量位错角，对此可以用为两晶格所共有的超晶格描述。Friedel(1926)为了描述孪晶首次引入这一概念。几何描述本身源于重合位置晶格(CSL)思想，Brandon等(1964)利用场离子显微术证明了这一理论的真实性。这一近似起初是用在立方晶格然后推广到非准确重合位置和非立方结构方面，此时公共晶格的尺寸可能减小了。

• p. 327 •

7.2.2.1 重合晶格，不连续的错列完整(DSC)格和双色图

所谓的重合位置晶格是指两个相邻晶体晶格的相交部分。如果重合存在，重合部分可用称作重合指数Σ的整数来描述，Σ定义为CSL单胞的体积与晶体晶格体积之比。换句话说，Σ代表重合位置晶格相应于原始晶格的倒密度。下面，GB将表示成

$$(h\ k\ l)\ \langle h'\ k'\ l'\rangle \Sigma = N$$

$(h\ k\ l)$对应于对称GB情形下的GB面，这两个相邻的平面在对称的GB下给出，$\langle h'\ k'\ l'\rangle$代表旋转轴，$N$是$\Sigma$的值(整数)。

Grimmer等(1974)建立了立方晶系中CSLs的表格。Mykura(1980)为Σ值至100的立方重合晶格提供了一个核对清单。Bleris等(1982)研究了六方晶系，制出了考虑到c/a比的表格。Bleris等(1981)提出了一种从实验上确定其精确关系的方法。Grimmer(1989)对六方晶系作了全面处理。Grimmer和Bonnet(1990)将这种处理推广到菱形晶格和正交晶格。

Bollmann(1970)在考虑立方材料时引入了DSL晶格。DSL晶格是两相邻晶格的联合体，它对描述由于微小偏离精确重合位置引入的GB缺陷特性是有用的。重要的是具有属于DSC晶格的伯格斯矢量的GB位错(GBD)没有改变GB结构。GB位错的周期性阵列能容纳一个由重合引起的小偏离。这种GB依赖于CSL的几何形状，它可能或不一定与GB的小断层有关。Grimmer和Bonnet(1990)在处理菱形晶系材料和正方晶系材料时引用了DSC近似。

Pond和Bollman(1979)引入了双色图(dcp)这一概念。双色图由两个相互贯穿的晶格构成，忽略任何面际的平面。(双色指的是黑点和白点在两晶格上相互协调)大多数对称图案称作初级图案。任何因交界面和界面缺陷引入而引起的形变会导致对称部分减少，从而产生与对称部分减少相关的结晶学上的等效变化量。这些变化量也许能沿同一交界面发现。Pond和Smith(1976)和Bacmann(1987)都观察到了分离这种能量退化的变化量的GB位错。这些位错的伯格斯矢量不属于DSC晶格，位错本身被称作部分DSC位错。图7-1示出了对应一个f.c.c.晶格中$\Sigma=5$的结构的dcp，CSL和DSC晶格的确定。

· p. 328 ·

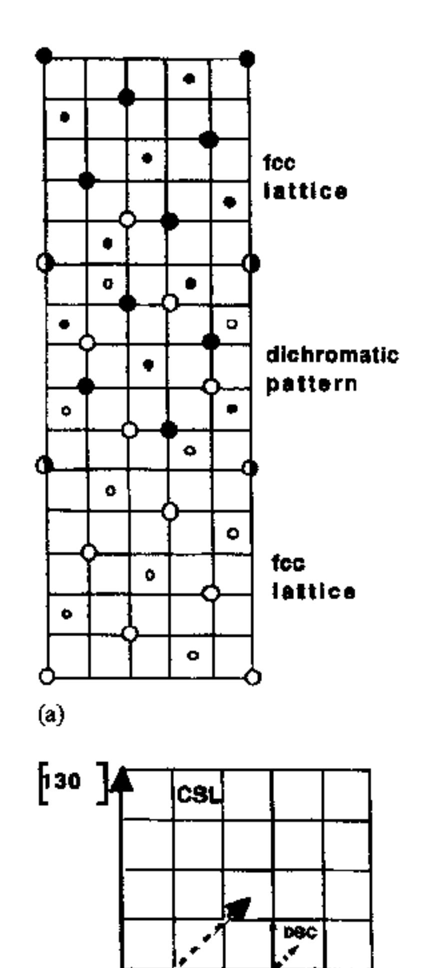


图7-1 [001]$\Sigma=5$的黑和白f.c.c.晶格，CDL和DSC晶格。大圆圈和小圆圈分别是在沿[001]轴的0高度和1/2高度上。打点的箭头有一个1/2[001]分量。两相互贯通的晶格(Fm$\bar{3}$m)构成具有空间群(I4/mm'm)的双色图，"'"表示反对称元素，即颜色上变化

应用群论，Gratias和Portier(1982)，Kalonji和Cahn(1982)把这些概念推广到晶体重合。除外，这些作者表明对称约束可以说明某些晶界性质，比如结晶环境中晶体生长(沉淀或固化过程中)形态。Pond(评论文章，1989)将双色图概念推广到晶体面且引入双色复合体。这使得他可以提出一个起源于双晶复合体的对称破坏的所有可能的体内和界面缺陷的统一描述。Pond(1985)描述了应用这些想法到半导体中的结果。图7-2示出了对应金刚石结构中$\Sigma=5$的双色复合体。

部分GB位错也可以用来说明GB小平面间的结(Pond，1981)，或用来说明划分两个刚体平移不同的区域的缺陷。Bacmann等(1981)在$\Sigma=5$和$\Sigma=25$Ge双晶中观察到这种情形。

· p. 329 ·

7.2.2.2 O晶格

为了描述立方材料中的小角间界，Bollmann(1970)首次引入O晶格概念。O晶格定义为两相邻晶格之间有良好匹配的区域和匹配最差的区域。与重合位置晶格不同，O晶格在任何错位角Θ下都存在，假如Θ很小，通常它能保证满足$\sin\Theta=\Theta$条件。

O 晶格由两个相互穿透的重合位置构成。位置坐标是两个晶格的内部坐标，因此这些坐标随错位角的改变而连续改变。匹配得最差的位置给出了间隔随错位角变化而连续变化的位错的地点。

O 晶格的位置由遵循以下条件的 r^O 来定义：

$$b = (I - A^{-1})r^O$$

其中 b 是位错的伯格斯矢量，A 是定义晶粒 Ⅱ 相对于晶粒 Ⅰ 的旋转的矩阵，I 是单位矩阵。Bollmann(1970)引入 b 网络概念，b 包括了给定的 O 晶格中可供选择的任何可能边界的所有伯格斯矢量。结果，GB 面的选择完全决定了被认为是边界位错网所有的伯格斯矢量。

为了大角边界存在一个相对于准确重合位置的小偏离，Ballmann(1970)引入了对应于两个 DSC 结果间最佳匹配 O_2 晶格(二次 O 晶格)，参考 DSC 晶格是为了重合位置而定的。这种晶格总是存在，且随着相应于重合位置偏离角度的变化而连续地变化。最差匹配的位置代表了 GB 位错的分布。

图 7-2 与 Σ=5 有关的具有金刚石结构(Fd$\bar{3}$m)晶体的双色络合物。它的空间群是($I4_1$/am'd')

7.2.2.3 几何描述的实用性

几何描述提供了结晶学上可能性的充分的阐明，但对界面上的原子弛豫和 GBs 的能量未作任何说明。不过，由两晶体间的对称关系和对称性不同程度破坏而引入的 GB 缺陷出现的知识提供了对 GB 特性的局部认识。

7.2.3 位错描述

7.2.3.1 小角晶界

历史上，依照位错的晶界结构模型先于几何近似(Read 和 Shockley，1952)。Vogel 等(1953)用化学腐蚀显示 Ge 中小角 GB 的位错成像给出了位错模型有效性的第一个实验证据。Christian(1965)对这种模型作了更完整的处理。Frank(1950)将通常的小角晶界的位错分布表示为

$$S = 2\sin(\Theta/2)u \times r \tag{7-1}$$

其中，S 是被 GB 的一个任意矢量 r 所切的位错线的伯格斯矢量的总数。u 和 r 分别定义为旋转轴的单位矢和旋转角。

· p. 330 ·

Kröner[(1958 和 1981)1981 年的文章是 1958 年文章的最新的英文版]用一个很别

致的方法推导了这个公式，他从数学上提出以下观点，即内部应力由位错引起，这些位错的三维分布由位错密度张量 α 给定。位错的连续分布是畸变 $\boldsymbol{\beta}$ 的源之一，因此

$$\mathrm{rot}\boldsymbol{\beta} = \boldsymbol{\alpha}$$

而且它引入了遵循胡克定律的内部应力。有趣的是它等价于 Bilby(1955)引入的二维处理。Bilby 用一个晶粒Ⅰ和晶粒Ⅱ间连续的畸变来表示划分这两个晶粒表面上的位错分布，因此

$$\varepsilon_{ijk} n_i \beta_{sj}^{\mathrm{I}} - \varepsilon_{ijk} n_i \beta_{sj}^{\mathrm{II}} = \bar{\alpha}_{ks} \tag{7-2}$$

其中，$\bar{\alpha}$ 是位错表面密度张量，k 相应于伯格斯矢量，s 相应于位错线，$\boldsymbol{n}$ 是从Ⅰ指向Ⅱ的表面法向，$\boldsymbol{\varepsilon}$ 是置换张量($\varepsilon_{ijk}=0$)。在小角 GBs 情况下，可认为畸变 $\boldsymbol{\beta}$ 中只有旋转部分 $\boldsymbol{\omega}$(即非对称部分)。$\boldsymbol{\omega}$ 可从广义的旋转张量 R_{ij} 通过以下公式导出：

$$\omega_{ij} = R_{ij} - \delta_{ij}$$

$$R_{ij} = u_i u_j + (\delta_{ij} - u_i u_j)\cos\Theta + \varepsilon_{ijk} u_k \sin\Theta \tag{7-3}$$

其中，$\boldsymbol{u}$ 和 Θ 定义为倾斜轴和旋转轴。

方程(7-2)和(7-3)可用矩阵形式(Christian，1965)重新表示为

$$\boldsymbol{S} = (\boldsymbol{R}_{\mathrm{I}}^{-1} - \boldsymbol{R}_{\mathrm{II}}^{-1})$$

其中，$\boldsymbol{S}$ 和 $\boldsymbol{r}$ 与式(7-1)中有相同的含义，$\boldsymbol{R}_{\mathrm{I}}$ 和 $\boldsymbol{R}_{\mathrm{II}}$ 定义为晶体相对于参考晶格的方位的旋转矩阵。如果两个晶体中的一个(比如晶体Ⅰ)选作参考晶格，公式可简化成：$\boldsymbol{R}_{\mathrm{I}}$ 变成恒等式Ⅰ，$\boldsymbol{R}_{\mathrm{II}}$ 是给定两晶体相对方位的旋转矩阵。这种情形相对于 7.2.2.2 中 O 晶格的处理。匹配得最好的区域与匹配得最差的区域分离开。穿过结构的 GB 表面形式的这一部分，在最不匹配区域的 GB 交界面处产生了位错，这种位错分布称作初始的位错网络。

应用弹性理论，位错描述能用来估计一个小角倾斜边界单位表面的能量分布。它随方位角的变化而变化，其可依照由 Read 和 Shochley(1952)导出的函数表示成：

$$\gamma = \gamma_0 \Theta \ln(\Theta_{\mathrm{m}}/\Theta)$$

其中，$\gamma_0 = \mu b/4\pi(1-\nu)$，$\Theta_m = \mathrm{e}\alpha/2\pi$，$b$ 是 Neperian 矢量，μ 和 ν 分别是剪切模量和泊松比，α 大约是 1 或 2，其值依赖于位错芯的能量。当 Θ 趋于零时，则位错密度趋于零。另一方面，只有一个位错的弹性能的表达式为

$$\gamma_{\mathrm{d}} = \gamma b/\Theta = b^2\mu/4\pi(1-\nu)\ln(1/\Theta)$$

其中，γ_{d} 随 Θ 增大而减小。这里会发生位错的压应力场使得相邻位错的张应力场湮灭掉。这种现象不但出现在位错中，而且还会出现在界面两侧的区域中。小角晶界中的单个位错的应力场的扩展大约是位错间隙的一半。应用 Kröner 近似，Rey，Saada(1976)和 Saada(1979)计算了位错的更复杂周期阵列的能量。

• p. 331 •

7.2.3.2 大角晶界

在大角晶界的情形下，用初始位错就不再如此简单了。当角度增大时，位错间的距离减小，以及位错芯交叠。因此，依照 Volterra 位错的弹性理论是不再有效，以上的公式也不再成立。不过，对于重合位置小偏离情形，可用 Brandon(1966)来处理，倘使这准则是有效的。这表明重合位置的最大偏离必须是 $\Theta_0(\Sigma)^{1/2}$，Θ_0 大约为 15°。因此对于 $\Sigma=1$(完整

晶体)，Θ 必须小于 15°，这符合小角边界准则。

Bollmann(1970)指出这种偏离能被二次位错的周期网络所容纳，这些二次位错的分布附加在 GB 上，它可从 O_2 晶格(参考 7.2.2)或从应用于 DSC 晶格的等效的 Frank 公式(7-1)求得。二次位错的伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}$ 是 DSC 矢量。通常，这些 GBD 与 GB 相关联而且不能在一个或其它相邻的晶粒中运动，此外，它们通常(但不是必定)与小断层相联系。与特定 GBD 相联的小断层的高度 h 由 DSC 确定。$(\boldsymbol{b},h)$对可用 King 和 Smith(1980)给出的方法来测定。如果 s_1 和 s_2 分别起因于晶粒 Ⅰ 和 Ⅱ 中的 GB 上的缺陷(b,h)的 CSL 的位移量，那么 b 可通过 s_1 和 s_2 间的差给出，h 是平行于 s_1 和 s_2 的半整数的 GB 面的投影。图 7-3 示出了(122)⟨011⟩$\Sigma=9$ 中 DSC 位错的 HREM 像。它是在 HREM 图像上直接辨别 s_1 和 s_2 的例子。

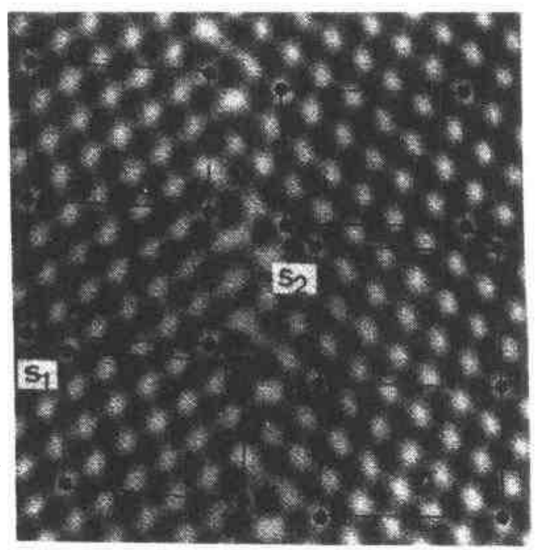


图 7-3　直接从 HREM 图像上(b,h)对的测定。这里示出的是(122)[011]$\Sigma=9$ 中 GBD 的一种情形。$s_1=a/2[011]_{\rm I}$；$s_2=a/4[21\bar{1}]_{\rm II}$；$s_2$ 是 $a/2[110]_{\rm I}$ 或 $a/2[10\bar{1}]_{\rm I}$ 的投影，在晶粒 Ⅰ 中 $b=s_1-s_2$ 可简单将 Ⅰ 地表示成 $a/6[\bar{1}21]_{\rm I}$ 或 $a/6[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_{\rm II}$，$h$ 是在(s_1-s_2)的 GB 法向上的投影，它等于 $a/9[\bar{1}2\bar{2}]_{\rm I}=a/3$ 的绝对值(选自 Elkajbaji 和 Thibault-Desseaux，1988)

7.2.3.3　与晶界和晶界缺陷相关的应力场

由于可能存在的会诱导晶格缺陷(点缺陷或线缺陷)的应力吸引或杂质对 GB，所以预言这种应力场非常重要。这种效应将会因通过长程应力场的 GBDs 的存在而增强。

• p. 332 •

Hirth 和 Lothe(1968)给出了各向同性材料的小角周期倾斜 GB 的应力场的一般表达式。作用于外部位错的应力张量的剪切部分定义为

$$\delta_{xy}=\frac{2\pi b\mu x}{(1-\nu)D^2}\exp\left(-\frac{2\pi x}{D}\right)\cos\frac{2\pi y}{D}$$

其中，x 对应于 GB 面的法向，y 对应于垂直倾斜轴的方向且在 GB 而上，D 是两位错的间距。以上表达式在 $x\gg D/2\pi$ 的区域成立。在这些区域，σ 正比于 b 并在 $D/2$ 距离的 GB 面上呈现指数地减小。在GB 附近，对于 $x<D/2$，应力可认为是由第一个至第三个最近的位错产生，其它的引力部分，尤其是作用在一个膨胀中心，比如点缺陷或一个杂质原子的对角部分可看作为 σ_{xy}。

此外，这个表达式也可用于有周期 D' 的二次位错 b′的周期集。越靠近重合 GB 的一个 GB，二次位错的周期也越大。因此，即使因二次位错伯格斯矢量 b′减小而引起应力场幅度减小，应力场的扩展也会加大。

这种描述 GB 线缺陷特性的方法引起了涉及 GBD 的外部和内部状态的讨论(参考 Priester 的近期评论，1989)。Balluffi 等(1972)着重指出，这种存在于重合边界的位错网

络有一个内在的特性，即它可构成 GB 平衡部分。这种位错必须同所谓的外部位错相区别，外部位错不像内部位错，它会引入长程应力。而且，这些作者指出这两种位错对点缺陷的吸收响应也很不一样；外部 GBDs 具有一个沿 GB 法向的很大的伯格斯矢量，这些外部位错强烈地吸引点缺陷。GB 所起的作用就好比一个由于外部 GBDs 的攀迁可能性而引起的点缺陷的下沉。

从以上公式可见，无论 GB 位错以何种类型出现，应力场都存在。在相同周期下，二次位错和初始位错的应力场的 b 值不相同，内部初始位错的应力场必须同外部位错的应力场可相比较时才认为孤立的位错具有相同的 b，σ_{xy}用以下函数表示为

$$\sigma_{xy} = \frac{\mu bx}{2\pi(1-\nu)} \frac{x^2 - y^2}{x^2 + y^2}$$

在 $x=D$ 处，GBDs 的应力场是相应的孤立位错的应力场的 0.06 倍。

应力场的分凝特性有其有利的作用。吸附过程是应用于半导体工艺中的一种技术，这种技术用来就金属杂质浓集在器件指定的部分。在其它部分排除不必要的沉淀。Goetzberger 和 Shockley(1960)描绘了 pn 结上金属沉淀物的突变效应且提出了使用氧化物类玻璃层吸附来清除这些沉淀物，那时，没有给出对应于沉淀物不稳定性机制的说明。Queisser(1963)研究了孪晶晶界的扩散及电特性。发现 Si 中所谓的凝聚 Σ=3 的 GB 与体内 Σ=9 的 GB 的作用相同，这些 GB 有一个十分小的沉淀金属杂质的趋势，但对置换杂质的扩散没有增强作用。

· p. 333 ·

人们认为温度会降低 GBDs 的陷阱效率。正如 Sumino(1989)所指出，假如杂质的平均浓度保持足够低(低于 10ppm)，而且确保原子扩散温度足够高是很重要的。我们可以确信起源于杂质的弹性应变场与位错间的相互作用在环绕位错芯形成的 Cottrell 气氛不是通过位错来进行吸附的因果机制。这个建议对 GBDs 也许有效。

7.2.4 用结构单元描述

GBs 的几何理论也像位错描述那样有效。可是，它们不说明特定的性质，比如依赖于原于结构的电特性。而且，中心能量几乎完全依赖于精确的原子结构，目前这些原子结构必须当作其自身内在的部分。

7.2.4.1 几何描述模型

Hornstra 提出了结构单元概念来描述共价四配位材料中的位错芯，而且他将这一思想推广到环绕〈011〉轴(Hornstra，1959)和〈001〉轴(Hornstra，1960)的倾斜位错的描述中。值得注意的是这种应用棒和球模型的最初的近似与近期应用更复杂的方法提出的精确的模型是多么的接近，而且它重构的结构就像实际发现的那样好。1977 年 Krivanek，Isoda 和 Kobayashi 获得了几乎完整的 Σ=9 的 GB 的 HREM 像，而且它们借助于 Hornstra 模型能确定 GB 的结构并表明体内的 Lomer 位错芯证明是 5—7 个原子环。从那以后，d'Anterroches 和 Bourret(1984)和 Vaudin 等(1983)用 HREM 证实了 Ge 中的二次孪晶(Σ=9)和 Si 中的三次孪晶(Σ=27)各自的 Hornstra 结构。在 7.3 中更多的 HREM 结果将表明 Hornstra 预言的更复杂的结构并没有观察到。显然，更精确的模型是必要的。

7.2.4.2 能量结构模型

继 Hasson 等(1972)完成 Al 中 GB 结构的计算以后,Sutton 和 Vitek(1983a,b,c)将这些概念推广到描述金属中的 Gbs 结构上。他们表明这些 GBs 的结构能依照有一定数目原子的所谓的结构单元(SU's)的原子团来描述,他们还表明存在特殊的 GBs,这些 GBs 有很低的能量,且只有一种类型的 SU 构成,他们称之为有利的或分界 GBs。位错角介于两个有利的 GBs 角之间的其它的 GBs 可通过使用两个有利的 SUs 混合或分界 GBs 来描述,倘设这两个有利的或分界的 GBs 共享同一个中间的 GB 面。不过,正如 Sutton 和 Vitek(1983a)讨论的那样,本质上的 SUs 相对于 SU 发生了畸变,这种畸变是 GB 能的增大所致。

• p. 334 •

应用早期 Bishops 和 Chalmers(1968),Sutton 等(1981)所作的几何上的工作,Sutton 和 Vitek(1983a,b,c)提出了一个新的模型,即应用能量计算的 SU/GBD 模型。这种模型对 f.c.c 和 b.c.c 金属作了计算,而且并没有太多的困难就可通过到其它的结构,比方说金刚石结构。他们在 SU 模型和二次网络间建立了直接的关系,并将其应用推广到远超过密集的 CSL 的定位上。实际上,这种描述有两个方面:i)在一个长周期倾斜 GB 中,每一个最小单元(与一个分界 GB 相关联)能被看作是一个与其它分界 GB(由大多数 SU 构成)相关的 DSC 晶格的 GBD。ii)二次位错也可看作是初始位错的微扰。Balluffi 和 Bristowe(1984)强调有利的 GB 间的 GB 的 SU/GBD 描述不是单一的,而且建立了一个在 SU/GBD 模型中的层次。此外,他们指出多重分界 GB 的应用可以减小 SUs 的畸变。

最近 Gertsman 等(1989)提出了一个新的近似方法,这种近似依照旋错将 SU 描述与 GB 结构的描述联系起来。由于一个 GB 由两个不同的 SU 的复合体构成,这些 SU 发生了畸变,两个不同的相邻的 SUs 间的不相容性可通过旋错得到调节。因此,GB 可以被认为是旋错偶的分布,这些旋错偶的应变场能形式上估算出。

最近,Sutton(1989)指出 SUs 模型在预示任何 GB 结构方面受到严重的限制,而且他列举了具有高指数旋转轴的 GB 或有多重结构 GB 情形下的困难。因此,Sutton 和 Balluffi(1990)为分界 GBs 组合 SU 而推出选择准则。其主要意图是确保 SU 间的兼容性以便避免长程应力。他们还指出并非所有困难的结构都可以用模拟的方法来得到,因此计算中的必要的周期性条件决定了这种局限性。

Si 中 $\Sigma=11(233)[011]$(Putaux 和 Thibault,1990)或 Ge 中 $\Sigma=13(520)[001]$(Rouvière 和 Bourret,1989)这些简单的倾斜 GB 的多重结构的高分辨率电子显微镜观察法进一步例证了在预示 GB 结构方面的困难。在以上两种情况下,尽管后来利用能量计算证明多晶现象是合理的,但实验中发现的这一现象并不能用 SU 模型从理论上预示到。

SU 的能量描述在半导体中的应用将在下节中详细讨论。

7.2.5 能量描述

用计算机模拟的能量最小值来研究半导体的晶界结构只是最近 10 年的事。晶界的计算机模拟最早在稀薄气体或金属晶界中实验,因为在这些材料中,作为第一个近似的原子间的相互作用可用简单的两体相互作用定律来描述,这些数值模拟被证明是研究细微的

原子构型的很有价值的工具，而且在揭示某些重要概念方面提供了很大的帮助。比如：

——半无限晶体间刚体平移的可能性（为了减小晶界能），

——建立和预示晶界结构的结构单元观念的有用性，

——在Θ随能量变化关系中深尖点的出现。

• p.335 •

共价半导体(Si 和 Ge)中的 GBs 也像离子半导体(迄今限于镍氧化物)的 GBs 那样通过计算机模拟得到研究。在金刚石结构中，除了对 GB 的不同的相对能的比较外，只研究了 OK 时交界面处的原子和电子的结构。在 NiO 中，虽然完成的研究相对较少，但更多的特性也尝试地用计算机模拟了。这些特性包括原子结构，内部缺陷的形成，杂质的分凝，空间电荷分析和扩散(Duffy 和 Tasker，1985)。

本节中我们将快速地检阅用在半导体 GB 模拟中的不同方法，并且评述它们的结果，对晶界的原子结构作了强调。有关电子结构的结果在 7.4 中作了更广泛的介绍。

7.2.5.1 计算机模拟的能量最小化

迄今为止，所有的半导体 GB 模拟在某种意义上是静态的，它们把模拟一个完整 GB 或点缺陷 GB 的相互作用原子集合能量减到最小。模拟中没有用到诸如分子动力学或蒙特卡罗法等动力学方法。能量的极小值可通过多种多样的方法求得，这些方法有：陡峭下降法，变化梯度法，米制极小化法和分子动力学淬火法。

在 GB 模拟中会碰到三个问题。第一问题是 GB 特有，这三个问题是(i)必须确定模拟 GB 所必要的条件。其它两个难题来源于计算机模拟方法本身，它们是(ii)盒子的有限尺寸和(iii)原子间的相互作用规律。这就是说，前面的两个问题实际上是确定适当的边界条件。

边界条件

为了使计算过程中所考虑的有限的原子数能等效于一个无限系统，我们可对盒子使用两套不同的特定的边界条件。或者是包含个别原子的有限体积被包围在一个几何形状可简单确定的较大区域中(比如，根据弹性理论，它是一个畸变的完整晶体)，或者应用周期性边界条件。

对于时间消耗算法，周期性边界条件在盒子的三维中得到应用，这种应用减少了计算时间。当系统不是周期性的系统时，这种超晶胞近似会带来一个不希望的限制。不管怎样，它是对周期性高重合 GB 的一个很合理的近似。然而，交界面是周期的，但是由于引入了不现实的相互作用，第三个方向(图 7-4 中的 x 方向)是人为的。

• p.336 •

为了简化计算，可降低第三个方向的周期。为此，平行于交界面的两个相对的平面附近的原子固定在两个正确取向的完整晶体的部分位置上。这些固定原子就像属于两个半无限晶体但允许两个完整的晶体间发生刚体平移。如果垂直于交界面的盒子的尺寸足够大，这些固定在盒子边界上的原子不会在界面上引入约束。这点可通过增大盒子的尺寸，只要有显著的能量变化即得到证实。

两片完整晶体间的平移是弛豫的重要参数。为了简化计算，这种平移和单个原子位置一起松弛时，两片完整晶体在平行于和垂直于边界上作刚性漂移。对于时间消耗模拟，不

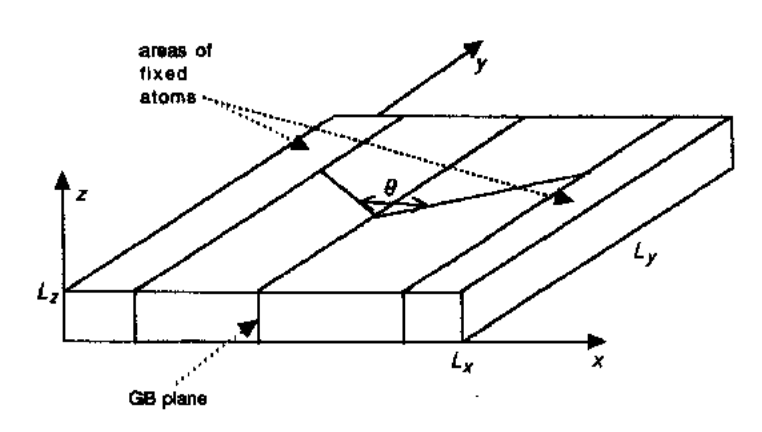


图 7-4 用来模拟一个倾斜 GB 的有限盒的示意图。倾斜轴沿 z 方向，错位角 θ 环绕 z。交界面的法向平行于 X 轴。假设沿 y 和 z 方向间界是周期的。单个盒子的 2D 尺寸(L_y,L_z)是沿这两个方向的多重GB周期。为了消除起因于在 x 轴上周期的人为性，通常将原子固定在 $x=0$ 和 $x=L_x$ 面附近，$x=0$ 和 $x=L_x$ 对应着适当错位角的完整晶体

同的固定平移状态的能量也作了极小化且进行了比较(Tarnow 等,1989)。

第三个问题，原子间的相互作用是更严重的问题。

相互作用规律

形式上说，原子(和电子)的完全集的薛定谔方程必须求解出。虽然已发展了从头自相容法，但由于它需要大量的计算，所有原子数和盒子体积必须很小(远小于 100 个原子)。这一限制实际上就是限制了这种方法在 GB 结构上的应用。不过将来这一方法可能会因为高速计算机的发展而增大其作用。象 LCAO 法(或紧束缚方法)这种最小要求的技术已作为可供选择的方法加以应用(Paxton 和 Sutton,1989;Kohyama 等,1986a,b)。这里也要求解薛定谔方程，只是作了进一步近似。虽然准确性差一点，但减少了计算量而且盒子的尺寸也可以增大(达 100 原子)。这两种不同的近似方法都有解决界面上的原子和电子的优点，在本卷第一章中综合表述了两种方法。如果只是想知道界面上的原子结构，可以认为原子间的相互作用可用一个只依赖于原子位置的力来表示。盒子所包括的 N 原子的势能 U 可依照一系列 N 体原子间势能展开(Martin,1975),

· p. 337 ·

$$U(r_1,\cdots,r_n)=\varphi_0+\sum_{i=1}^{n}\varphi_1(r_i)+\sum_{i,j}\varphi(r_i,r_j)+\cdots+\sum_{i_1,\cdots,i_n}\varphi_n(r_{i_1}\cdots,r_{i_n})$$

其中，N 体原子间势 φ_n 是 n 个原子位置的函数，其总数取结构中原子所有可能的组合。实际上，只有第一个 N 体势是重要的。问题是决定势中包含了何种类型的相互作用并且选择了何种函数。其解答自然依赖于材料。在此我们不评述在半导体中已检测过的所有的经验势，不过会简单地提示半导体中可能会发现不同类型的相互作用。

共价半导体(Si 和 Ge)的特性可用定向的 sp^3 杂化键来描述。键的伸展和弯曲运动在能量中必须加以考虑，而且作为成对势不能正确地描述键弯曲，至少三体项必须包括在内。这些势的形式可用扰动的方法确定。在扰动中能量在一个参考态(完整晶体)附近的小的原子位移的作用下增大。由于这些所谓的价力场势，比方著名的 Keating 势(Keating,1966)，研究强畸变位置上的重杂化是不可能的，它们只是在四面 sp^3 键保留的位置上有用。为了克服这种限制，Dodson(1986)提出了一些经验势，这些经验势的解析式或多

或少来源于理论上的考虑。他们引入的参数与实验数据符合，比如弹性常数或晶格参数相符，更惊奇的是某些情形下与计算出的初始能量值相符(Dodson 的短评，1986)。Terrsoff 势(1988)可用类似摩尔斯电码状的成对势来表示，但是引力键的强度是局部环境的函数。配位数可能不是 4。就像 Teichler(1989)指出的那样，原子间势模型至少可重演晶体的弹性性质(远离缺陷芯)和声子色散(相应于靠近缺陷芯的协调畸变区域)。Teichler(1989)对不同的势作了比较，并且强调由 Weber(1977)引入的键荷模型满足以上两种条件而且还考虑了电荷屏蔽效应。

在闪锌矿结构半导体中，sp^3 键是部分电离的。因此，Coulombic 项必须加到价力场势中(Tewary 等，1989)。Takai 等(1990)引入了一个经验势，但据我们所知，在这些材料中未作任何 GB 的计算机模拟。

在离子半导体中，因为对能量起主要作用的 Coulombic 力用解析法决定，所以问题一看就知道比较简单。不管怎样，问题是起源于以下事实 i)两体的 Coulombic 能是长程势，ii)必须增加经验势，iii)必须考虑离子极化(Wolf，1984a，b)。实际上，长程 Coulombic 能不是靠直接相加法计算得到，而是靠平面加法得到。极化离子用壳层模型来描述，在该模型中离子由壳层(表示价电子)和一个核组成，它们耦合成一个可伸缩的弹簧(Wolf，1984a，b)。电子壳层的电荷和弹性常数可以从一个符合晶体的介电性质的经验公式确定。离子极化的结果是离子半导体中每个离子拥有六个自由度。相反地，共价半导体的自由度只有三个。

• p. 338 •

7.2.5.2 晶界的计算机模拟结果

共价半导体(Ge 和 Si)

倾斜晶界

因为高重合〈011〉倾斜晶界是第一种进行几何和实验研究的共价半导体 GBs，所以是共价半导体中最先进行模拟的 GBs。图 7-5 绘出了〈011〉或〈001〉倾斜 GBs 描述中所碰到的不同类型的 SUs，这些会在下面提到。在计算机模拟以前，Bourret 和 Desseaux(1979a，b)通过计算弹性场能，首次评估了某些小角晶界的能量。在这之后，Möller(1982)借助于经验 Keating 势，计算了几个模型的能量。这些模型大多数是 Hornstra(1959)引入的。由于这个势只能应用到四配位模型，Möller 不得不估计悬挂键的能量以便能粗略地估计非完全四配位模型的能量，而且，他没有考虑键长的变化。他发现($0°<\Theta<70.53°$)的 GB 可以不需要悬挂键来描述，并且，如果 $\Theta<26.53°$($\Sigma=19$)，GB 可以认为是具有切位错 1/2 $[0\bar{1}1]$的周期分布的小角 GB，这些切位错的特性可通过一个 5－7 原子环 SU′s(称作 L；L 针对 Lomer 位错，这种位错的核心表明是 5－7 原子环)来描述。这个 SU′s 嵌在体内 6 原子环 SU′s 中。当位错角介于 0°和 38.94°时，以上情形可以借助于用 $\Sigma=1$(011)〈011〉(完整晶体)和 $\Sigma=9$(122)〈011〉的 GBs 作为分界 GBs 的 SU 模型来描述。当位错角进一步增大时，位错芯互相交迭，这种 GB 就不能再当作亚晶界。当位错角大于 38.94°时，SU 模型仍然有效，但分界晶界是 $\Sigma=9$(122)〈011〉和 $\Sigma=3$(111)〈011〉受到 7.2.3 所引证的限制。此外，Vaudin 等(1983)首次提到的用于描述 Θ 达 38.94°或 Θ 介于 39.94°和 70.5°间的对称倾斜 GBs 的 $\Sigma=9$ 的分界 SU 也不是完全相同的，即使它是基于 5 原子环或 7 原

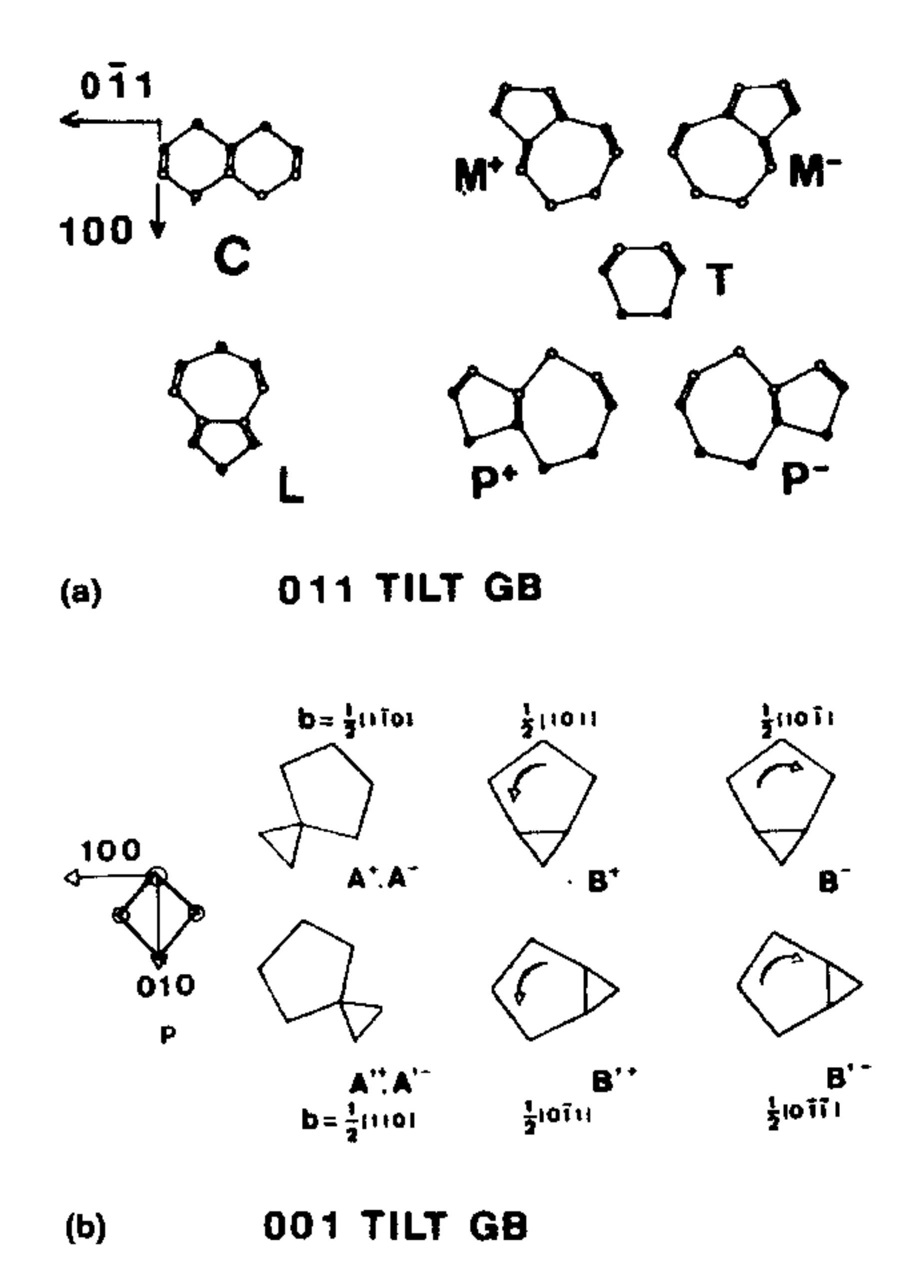


图 7-5　描述(a)⟨011⟩和(b)⟨001⟩倾斜 GBs 时遇到的不同的 SUs。C 是完整晶体 SU，即(011)⟨011⟩$\Sigma=1$，而 P 是与(110)⟨011⟩$\Sigma=1$ 相关联的完整晶体 SU。A，B 和 LSUs 与体位错芯相关联：A 对应 1/2⟨110⟩边位错，B 对应沿⟨001⟩方向排列的 1/2⟨101⟩45°位错；L 对应沿⟨011⟩方向排列的 1/2⟨001⟩Lomer 位错。T，M 和 PSUs 与体位错不相关，但与 GBs 相关联；T 是描述(111)⟨011⟩$\Sigma=3$ 的 SU，M 描述(122)⟨011⟩$\Sigma=9$，P 能描述 $\Sigma=3$ 的高能结构

子环。在第一种情形下，5—7 原子环 SU 是对称的(L)，然而在第二种情形，5—7 原子环是不对称的(M)。这已通过 HREM 得到证实(参阅 7.3.1)。

Kohyama 等(1986a，b)应用能带轨道法计算了大量的⟨011⟩GBs。在他们的分析中，利用了 Sutton 和 Vitek(1983)提出的完整的结构单元方法。在第一篇文章(Kohyama 等，1986a)中，他们研究了旋转角在 0≤Θ≤70.65°范围内的 GBs。这些 GBs 可用几个结构单元来表述而且全部是四配位的。在第二篇文章中(1986b)，他们通过使用由 Papon 和 Petit

(1985)引入的结构模型计算了能量而且还为旋转角 70.65°≤Θ≤180°范围的情形提出了几个 GB 模型。这些结构模型允许任何没有悬挂键的〈011〉倾斜晶界的建立。

• p. 339 •

对于〈001〉GBs 可采用同样的近似(Kohyama,1987;Bourret 和 Rouvière,1989),而且只需几个结构单元就可建立大量的四配位模型并且能计算出它们的能量。

在选择简单 GB 的情形下可采用更复杂的方法。

(122)Σ=9 的对称倾斜 GB 引人注目,因为它是首次而且那时只有它的界而结构从实验上得到确定。这些研究的目的首先是为了证实在两种存在的模型中被观察到的一方有最低的能量,其次是用来确定电性结构。Thomson 和 Chadi(1984)完成了 Si 中 GB 的首次紧束缚研究。Divincenzo 等(1986)用一个初始局部密度函数的计算分析了电子特性,并且计算了它们的能量。不管怎样,应用半经验紧束缚法可确定超晶胞中 40 个原子中的 36 个原子的位置。

• p. 340 •

后来,所谓的不相干(incoherent)(211)〈011〉Σ=3GB 引起了注意,因其结构也从实验上确定了。它包含高畸变的键因此假设是电子激活的。由 Keating 势所确定的原子位置为出发点,Mauger 等人(1987)用紧束缚法分析它的电子结构。Kohyama 等人(1988)、Paxton 和 Sutton(1989)独立地用等价的但稍有不同的紧束缚法模拟了这种晶界。在相同的文章中他们还研究了实验确定的(310)[001]Σ=5 的倾斜 GB。Paxton 和 Sutton 计算了(211)〈011〉Σ=3 的界面的不同的模型并且发现与实验相符合的是具有最低能量的模型。其它模型几乎相同但实际上能量稍微偏大。

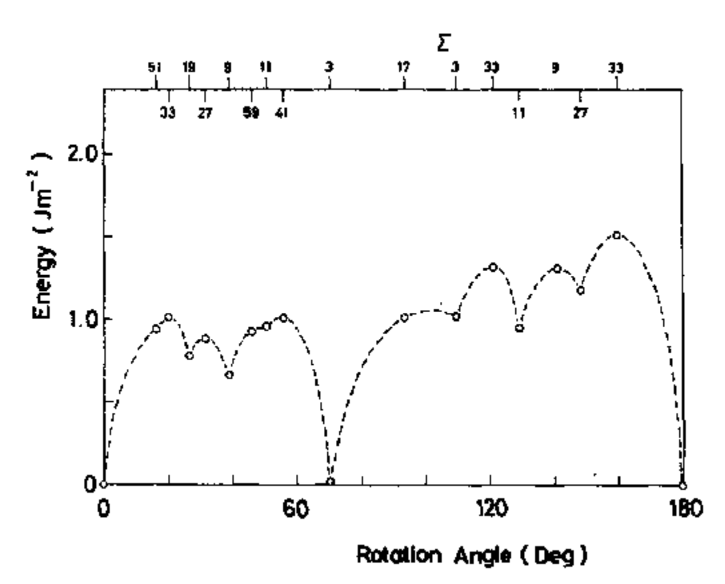


图 7-6 计算出的间界能与 Si 中不同的重合[011]倾斜 GB 的旋转角的关系图。曲线是在计算出的点之间内插得到(Kohyama 等,1986c)

这些计算结果的一个有趣的方面是描述晶界能与旋转角 Θ 的关系曲线(图 7-6)中有一个深的尖峰。因此晶界面的最低能量模型被认为是最恰当的模型。大量的不同的晶界而的情形都表明以上最低能量模型是有效的,这些交界而有:$\Sigma=3$(310)(Kohyama,1987;Bourret 和 Rouvière,1989),$\Sigma=9$(122)(Kohyama 等,1986b),$\Sigma=3$(122)(Paxton

和 Sutton，1989）。当两个模型间的差异很小时将显示结构的多重性。Rouvière 和 Bourret（1990）实验中观察到在（1330）$\Sigma=65$GB 中有两套结构共存且能量几乎相等，这种情况下结构的多重性是确信的。

不管怎样，鉴于这些计算是在 $T=0$K 时进行的，而且在解薛定谔方程时引入了几个近似，所以以上结果必须谨慎处理，这些结果几乎全部需要从实验上验证。例如，在确定的情形下，熵项可以起重要作用（参阅 7.2.1.2）。

• p. 341 •

扭转晶界

与倾斜晶界相反，人们还没有获得扭转晶界的任何实验数据，实际上目前收集到的有关这些交界面的数据只是计算机模拟的结果。下面我们将对这些模拟结果作更多的说明。

Kohyama 等（1986a）松弛了 Si 中的几个〈111〉倾斜 GB。他们没有发现能量上的尖点与 Θ 的相互关系。与此相对照，Phillpot 和 Wolf（1989）使用了一个使非配位结构成为可能的经验势（Stillinger 和 Weber，1985）以计算金刚石结构 Si 中三个密度最大的平面{111}，{110}和{001}上的没有点缺陷扭转 GBs（point-defect-free twist GBs）的能量。本文的目的是确定能量的趋势，并不关心晶界的几何形状。这些晶界单纯地来源于围绕两个完整的半无限金刚石晶格平面法向重合位置的扭转。他们发现〈110〉扭转 GBs 的能量比最密面{111}扭转 GBs 的能量高 2 至 3 倍，而{100}扭转 GBs 具有更高的能量。小 GB 能之间有强烈的有关性，从而诱导了一个更大的平面间隙，这些是 GBs 的通性。不过，认为这些无点缺陷 GBs 的能量是有用的参数这一点还是可疑。只有通过特殊的重建，才可获得相对的间界能。

Tarnow 等（1989）通过使用一个 ab 初始局部密度函数的计算完成了对晶界结构更热望的测定方法。他们成功地松弛了一个 Ge 中包含 60 个原子（其中 40 个完全自由松弛）的初级超晶胞盒子的扭转[001]$\Sigma=5$GB。在他们的初步结果中探测到两个完整晶体间的对称平移，它们的低能结构出乎意料地表明包含 4 原子环，不过平移状态的更系统的探测并不支持这种结果（Tarnow 等，1989）。它们新的基态能为 0.482Jm^{-2}。虽然原子中有些是三重配位的，有些是五重配位的，但基态包含 5 个原子或更多原子的环结构（图 7-7）。

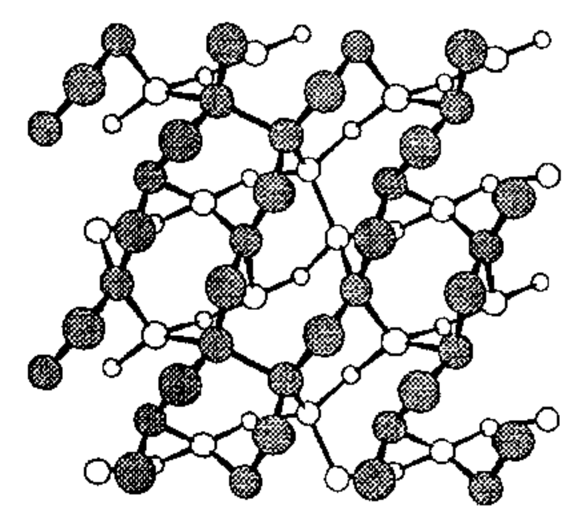


图 7-7 由 ab 初始局部密度函数计算得到的弛豫后 Ge 的 $\Sigma=5$ 扭转间界模型（Tarnow 等，1989）。原子的位置是法向为[001]的间界面之上和间界面之下两层所在的位置。最终的结构包含 3 重，5 重配位原子和[110]二聚物

离子半导体（氧化镍）

• p. 342 •

由于共价半导体中的实验结果可用理论模型作比较，因此离子半导体材料的研究并不像共价半导体的研究那样进行。最近 Merkle 等（1988）获得一些新的实验结果，虽然这些新的结果还没有进

行计算机模拟,但是它们有助于解释氧化镍双晶的原子结构。因此目前得到的结果几乎是盲目计算得来的,这些结果必须作谨慎处理。

Duffy 和 Tasker(1984)和 Wolf(1984a 和 1984b)模拟了几个〈001〉和〈110〉对称倾斜 GBs 和〈001〉扭转 Gbs。结果表明静电作用对晶界的弛豫结构产生决定性的影响,在低能交界面的结构中必须避免同种电荷的离子接近。

正如共价半导体中的情形,可用 SU 位错的概念分析这些 Gbs。比如,〈001〉倾斜 GBs 可依照 $\Theta<53.1°$的[100]位错阵列或依照 $\Theta=53.1°$的[110]位错阵列来分析(Tasker 和 Duffy,1983)。$\Theta=53.1°$的[210]$\Sigma=5$GB,它分开了对应于 $E(\Theta)$曲线上能量尖点的两个畴。

对于〈011〉倾斜 GBs,(111)$\Sigma=3$GB 是明显的低能 GB。与 Dhalenne 等(1983)的实验结果相反,$E(\Theta)$曲线上有确定的很少量的点组成极小值全集这一点是合理的(Dechamps 等,1988)。

Duffy 和 Tasker 获得了最有趣的结果中的一个。他们发现通过清除(001)扭转 GB 交界面上的肖特基对,这些交界面上的能量会显著减小(Duffy 和 Tasker,1985)。在估价 GBs 能量时,这是一个意识准确原子结构重要性的更进一步的证据。

7.3 实 验 结 果

许多不同的有效的方法,比如 X 射线术,原子探针场离子显微术,扫描隧道显微术或电子显微术已用来研究不同材料中一个原子尺度上的 GB 结构。Bourret(1990)提供了这些技术各种各样的势和限制的总的看法。

据我们所知,与金中扭转 GBs(Fitzsimmons 和 Sass,1989)的情形相对照,在半导体中还没有实现用 X 射线术作全面的研究。这里,X 射线术只是用来确定晶粒间的宏观旋转。只是最近通过应用扫描隧道显微镜在掺硼 Si 中的 GB 棱上得到一些结果(Kazmerski,1989)。Kazmerski 得到了 UHV 中断裂后反对称的 GB($\Theta=28°$)附近的结构图。交界面的区域显示成 B 原子和 H 原子按类成像的 10nm 厚的无序区域。现在原子探针 FIM 已具有从尖端来鉴别单个离子化学性质的能力,以及在 GBs 处观察杂质分凝这一引入注目的结果(Karlson 和 Norden,1988;Seidman,1989)。

• p. 343 •

不过,最为广泛使用的,尤其是最有能力的技术是应用于明场和暗场术的透射电子显微术、弱束技术、α 条纹术、衍射术、聚焦束电子显微术和高分辨电子显微术(参阅 2A 卷第 1 和第 2 章)。后来的变化给出了十分惊人和为数很多的结果。整体说来,这种技术可以实现沿低指数轴的原子结构投影(有关 HREM 更详细的介绍可参阅 Spence,1988)。第一台 HREM 只能从金刚石结构的半导体沿〈011〉方向轴拍摄到的图像中提供有用的信息,而且在这些图像中只能分解 n 对原子列(Si 中用 0.14nm 分离)。新一代中等电压显微镜已拓宽了这一限制。目前最好的显微镜的分辨率在 Scherzer 散焦点大约是 0.17nm,允许新的观察方向且能检测新的材料(Bourret 等,1988)。例如,可分辨所有的氧化镍中〈001〉方向投影(由 0.209nm 分离)或 Ge(由 0.2nm 分离)的原子列。有一点已说过,无论如何,由于 GB 的两个晶体必须同时成像,只有沿低指数轴的倾斜 GBs 才能被观察到。这种技术

的其它限制来源于下列事实(除了特殊的交界面的结构;Ourmazd 等,1987),即用这种技术不同于直接获得化学上的信息,而且所有的信息是一个原子列的平均效果(因此只能得到结构的一个投影)。

其它显微术的讨论已超出本章范围,因此我们只是提示每种技术可提供什么信息。电子衍射可以确定晶界的周期性和对称性(Bacmann 等,1985;Carter 等,1981)。α 条纹技术可精确地测量沿相同 GB 面的两个 GB 的平移(Bacmann 等,1985)。CBEM 主要用来分析 GB 的对称性(Schapink,1986),不过在化合物半导体中,它也能决定材料的极性(Cho 等,1988)。弱束、暗场和明场技术一般用来研究小角 GBs 的初始位错或大角 GBs 的二次位错。

这节中,我们将评述已获得的不同种类的半导体原子级涉及的 GB 结构的主要实验结果。

7.3.1 金刚石结构半导体

对于用在太阳电池或电子线路中多晶 Si 的势一直支持着 Si 晶界的研究。另一方面,因高纯双晶 Ge 可从熔体中容易获得,所以 Ge 中双晶已得到研究。Ge 的熔解温度比 Si 的低,而且在 Ge 中有少量的污染问题(碳和氧污染)。在 Ge 和 Si 中已观察到大量晶界,至今已发现这些材料中的结构是同晶形的。

有关这些共价半导体的分类结果有两大类。第一类解决 GB 的准确的原子结构。这些研究一般是应用 HREM 技术且主要涉及高度重合倾斜 GBs。第二类是更宏观的,它包括确定一个偏离高度重合 GB 的所谓二次位错的位错群的研究。本章主要强调高度重合 GBs 的精确结构。GBs 可按照它们的倾斜或扭转部分、旋转轴和双晶的两个晶粒间的旋转角来分类。

• p. 344 •

7.3.1.1 小角晶界

Föll 和 Ast(1979)使用传统的电子显微镜研究了 Si 中小角〈001〉和〈111〉扭转 GBs。他们发现了简单相互关联的晶格位错阵列的旋转角达 8°。

Bourret 和 Deseaux(1979a,b)综合性地研究了〈011〉方向倾斜的小角 GBs。虽然 HREM 已证实了 O 晶格的真实性,这里的情形远比由 $a/2\langle 011\rangle$ Lomer 切位错阵列组成的简单的 Hornstra 模型复杂,同时也证实了小角晶界的位错类型依赖于 GB 面。而且,有些样式奇特的构形虽然已被 O 晶格和 b 网络理论所预言,但被发现是沿着某些特殊的切割面呈现周期地分布。实际上,这些位错分解成复杂的簇。这些簇具有源于体内位错相互作用的相似构型(Thibault-Desseaux 等,1989)。因此依靠 GB 面,观察 $a/2\langle 110\rangle$ 的切位错,全部的伯格斯矢量 $a/2\langle 101\rangle$(60 位错)、$a\langle 111\rangle$ 和 $a/2\langle 211\rangle$ 的分离位错以及具有一个〈100〉伯格斯矢量的非分离位错成为可能。

7.3.1.2 大角晶界

A.〈110〉对称倾斜 GBS

$(111)\Sigma=3(111)$, $\Theta=70.53°$

这种常常遇到的GB(D'Anterroches 和 Bourret,1984)的HREM图像证实了船状孪晶单元的Hornstra模型,这个GB面是一个纯镜面。现在已观察到偏离准确重合会引入分离的或非分离的$a/3\langle 111\rangle$(D'Anterroches 和 Bourret,1984)或$a/6\langle 211\rangle$(Föll 和 Ast,1979)DSC位错。这种GB的周期结构可用SU系列(TT)来描述。基于一个常常希望的人为图像和由于在一个(TT)周期结构中的厚度和散焦条件的变化产生的相应的变化,证明另一个由 Ichinose 等(1986)提出的源于多晶 Si 中的HREM图像的结构是不妥当的。

(255)$\Sigma=27,\Theta=31.59°$

这种GB的HREM图像(Vandin 等,1983;Bourret 和 Bacmann,1987)与 Vandin 等(1983)提出的原子模型有很密切的关系。它可看作由两个分界 GBs$\Sigma=1$(C)和(122)$\Sigma=9$(L)的结构单元构成,其周期被描述成$L^+L^-CL^-L^+C$系列("+"和"-"指数代表一个相应于GB面的镜面对称)。它也能依照一个相等数目的(133)$\Sigma=19$和(122)$\Sigma=9$的结构单元,比如分别用(LC)和(L)来描述。

(255)面的小偏离可能由通过单纯凝聚小断层或与位错相关的小断层所引起。Bourret 和 Bacmann(1987)针对这种缺陷提出了一个模型,这就是,如果网络间的界面明显的偏离(255),间界分离成两个低能GBs,命名为(221)$\Sigma=9$和(111)$\Sigma=3$间界。用TEM对多晶 Si 的研究中也观察到了这种分离现象(Garg 和 Clark,1988)。

· p. 345 ·

(122)$\Sigma=9,\Theta=38.94°$

这种间界已得到广泛的研究(Krivanek 等,1977;Bacmann 等,1982;Papon 等,1982;D'Anterroches 和 Bourret,1984)。这种结构显然是 Hornstra(1959)提出的拥有一个滑动镜面对称的结构。就像2.3节中所述,其周期可用L^+L^-或M^+M^-系列来描述。对这种双晶形变引入的缺陷已作了详细的研究,它们将在7.5节中加以评述。

(233)$\Sigma=11,\Theta=50.48°$

电子衍射实验(Papon 等,1984)和HREM证明了"生成态"GB的周期是在$\langle 311\rangle$方向重合晶格的两倍。交界面有一个(233)镜面滑动面。

7.2.5节中已经表明基于 Papon 等(1984)提出的结构单元概念的几个模型。但它们与"生成态"双晶的HREM图像不相容。惟有的相容模型是由 Bourret 和 Bacmann 所提出(1986)。这个模型是用系列($M^+TM^-P^+M^-TM^+P^-$)来描述其特征。低温下,硅(122)$\Sigma=9$在压缩时,形变的结果会产生一个M^+TM^-T模型。在高温下,$\Sigma=11$的结果与"生成态"双晶(Putaux 和 Thibault,1990)相似,这点将在7.5节中详细讨论。

从此可以看出,有相同Σ值的GB显示出两种不同的结构。第一种是与相等数目两个分界 GBs$\Sigma=9$和$\Sigma=3$(例如分别为M和T)相联的SUs的混合体。第二种在理论上不可预示,它是M和TSUs的化合物加上一个与$\Sigma=3$的高能结构相对应的特定的$\Sigma=3$SU(称作P)。不过,两种结构都可能显示完整的键重构。图7-8表示了这种结构的HREM图像和它们相应的模型。

· p. 346 ·

(211)$\Sigma=3,\Theta=70.53°$

α条纹法揭示了一个沿$\langle 111\rangle$方向的刚体平移和沿$\langle 112\rangle$方向的膨胀(Vlachavas 和 Pond,1981;Fontaine 和 Smith,1982),而且,高能电子衍射(Papon 和 Petit,1985)能清楚

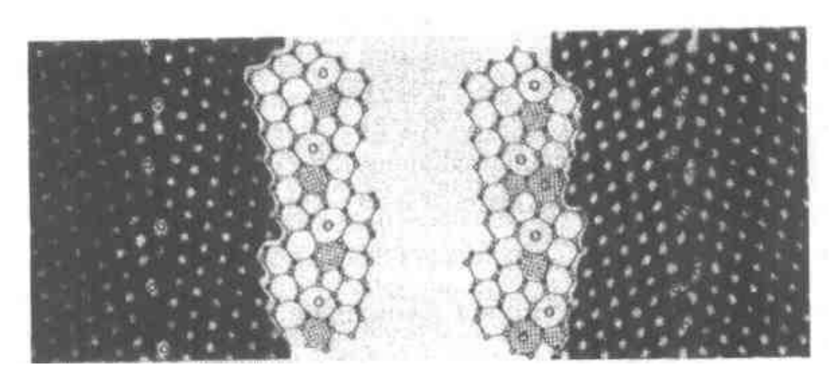


图 7-8 Si 中(233)[011]$\Sigma=11$ 倾斜 GB 的 HREM 示出了 Σ 值相同的两个不同的结构。在(a)中 GB 面是双晶的滑动镜面;GB 结构只包含两种类型的 SUs,周期是(M^-TM^-T)。在(b)中 GB 是双晶的纯镜面,周期是($M^+TM^-P^+M^-TM^+P^-$),包含一个新的 SU,即 P。"+"和"−"表示镜面相关的 SUs。框架中示出了两个对应的模型(Pataux 和 Thibault)

地表明其周期是 CSL 周期的 2 倍。通过沿〈011〉和〈231〉两个方向观察了(211)$\Sigma=3$ 双晶,从而 HREM 证实了上面新的模型(Bourret 等,1985)。在一部分平行于大致为 $a/11$〈111〉GB 面,一部分垂直于 $a/20$〈211〉GB 面的情形下发现了大的刚体平移。这种由 Papon 和 Petit(1985)所提出的模型认为 $a/11$〈111〉和 $a/50$〈211〉与实验结果是可以相比拟的。此外,还能得出这一结论,即键重构是沿着〈011〉倾斜轴进行。

沿着这种 GB 已观察了大量的缺陷,它们的结构可以用 HREM 来确定(Bourret 和 Bacmann,1986),同时也发现凝聚的小断层。由于它们的运动不需要攀迁,因此它们会在 GB 迁移中起重要的作用。DSC 位错,如 1/6〈112〉纯切位错发现它与不同高度的小断层相关。

B.〈001〉对称倾斜 GBs

Bourret 和 Rouvière(1989)用 HREM 对某些〈001〉倾斜 GBs 作了详细的研究,其主要结果如下所述。

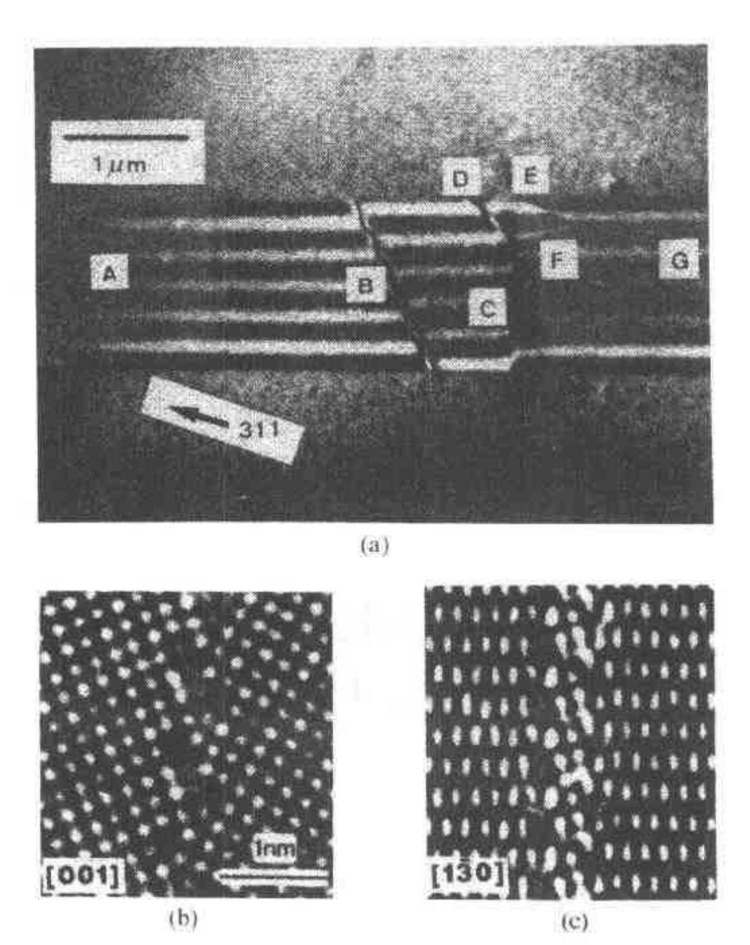
(310)$\Sigma=5$,$\Theta=36.87°$

沿〈001〉和〈130〉方向的 GB 的 HREM 验证了衍射和 Bacmann 等(1985)观察到的 α 条纹。这种模型基于 Hornstra(1959)提出的结构单元,它的周期就是 CSL 周期,虽然存在来自平行于倾斜轴刚体平移引起对称性的破坏的两个变量。图 7-9 示出了 Ge 中 $\Sigma=5$ 的三维分析。相比于 $\Sigma=5$ 的 α 条纹展示了沿着 GB 的两种缺陷,一种是具有相同 RBT 的分离畴,另一种是具有不同 RBT 的分离畴。沿[001]和[1 $\bar{3}$0]观察得到的两个 HREM 图像清楚地显示了 0.13a〈001〉(即 0.073nm)+0.006a[1 $\bar{3}$0](即 0.011nm)的 RBT。它与相应的计算值,也就是沿〈001〉0.0783nm 加上沿[1 $\bar{3}$0]0.011nm 的膨胀值相符合。

一个变量的 SU 系列可用 $A^+A'^-$ 来描述。"′"代表镜面对称,"+"代表相应于〈011〉倾斜 GB 情形的刚体平移符号。A 单元与纯切位错 $a/2$〈110〉相关。

(1130)$\Sigma=65$,$\Theta=30.57°$

其周期是 CSL 周期。GB 结构可用 $\Sigma=5$GB 中完整晶体 SUs(P)的插入来描述。它的周期是(AA′APA′AA′P)。沿 GB 会碰到大量的缺陷,尤其是那些使 GB 旋转的凝聚小断层或小平面。



(a)

(b) (c)

图 7-9 Ge(310)[001]Σ=5 倾斜 GB 的 3-D 结构的测定。(a)α 条纹的反差示出了不同平移态的区域。A D-G 是位错(不引入 RBT),而 B-C—E—F 是引入 RBT 的缺陷(Bacmann 等,1985)。(b)和(c)分别示出了沿[001]和[1 $\bar{3}$0]方向 GB 投影的 HREM 图,并揭示了一个沿大约为 0.073nm 倾斜轴的 RBT(Bourret 和 Rouvière,1989)

(510)和反对称的 $\Sigma=13,\Theta=22.62°$和(320)$\Sigma=13,\Theta=67.38°$

• p. 347 •

最重要的一点是尽管(510)GB,有几个显著不同的结构会在同一样品中同时出现(Rouvière 和 Bourret,1989)。第一种结构是严格周期的,它包含一个复杂的致密的 SUs 混合物,这些 SUs 包括了 A,A′,B 和 B′,其中 B 和 B′是与 $a/2\langle 011\rangle 45°$位错芯相连接的 SUs。实际上,这种结构只在一个很小的范围被观察到,而且被一个破坏严格 GB 周期性的变化的结构所替代。尽管很少观察到这种结构,但这一点是不用怀疑的,即 GB 结构不仅能沿倾斜轴变化,而且还能从一个周期变到相邻周期,这在 SUs 核心中有限的原子数可能有两个等效的位置,等效的位置间有一个低能屏障,以致 SUs 在 GB 面中同时呈现不同的构型。从这些结构中计算得到的静态 GB 能的大小与从未观察到的更简单计算得到的静态 GB 能具有相同的量级。构型熵项的粗略估计支持多重结构的稳定性。

(320)GB 和反对称 $\Sigma=13$GB 有一个简单结构。(320)$\Sigma=13$ 的周期性可以用(PPPA′$^-$PPPA′$^+$)给出。反对称 GB 面是$(810)_I$和$(740)_I$,其周期可以很容易地从 HREM 图像读出,它包含有 BSUs。

(710)$\Sigma=25,\Theta=16.26°$和(910)$\Sigma=41,\Theta=12.68°$

在有效的极限上，这种GBs作为小角晶界，而且可被看作不连续的位错芯。至于(510)$\Sigma=13$，核心是极其易变的而且可能会发现不同结构的部分。它具有与那些用来描述(510)$\Sigma=13$的SUs相同的基本的SUs，但它从不同的势计算得到的静态能通常比简单模型得到的静态能高。这是引入熵项的出发点，引入熵项是为了稳定具有许多变量的特殊的构型。

• p. 348 •

7.3.2 闪锌矿半导体

针对这些材料只完成了几个实验。

SiC中的GBs在HREM(Lancin和Thibault-Desseaux，1988)中显示一个强多晶型现象。虽然人们已提出一些模型，但还未尝试实验图像和计算机模拟间的比较。Hagège等(1990)出示了β-SiC中$\Sigma=3$和$\Sigma=9$GBs的HREM图像，不过从这些图像未推出确实的模型。Pinson等(1990)尝试研究热压α-SiC中的GBs的分布并且描述与重合位置的偏离。

Carter等(1985)和Cho等(1988)观察到由Czochralski生长的Ge双晶衬底上生长的GaAs双晶外延层。在这种闪锌矿结构材料中，无需旋转或平移一个晶体，只需简单地倒转一个晶体的极性就有可能改变一个双晶的结构。因此在一个给定旋转角和给定GB面的金刚石结构中，在GaAs中存在两个不同的交界面，每一个交界面都具有不同的晶粒极性(Holt，1964)。每个晶粒的极性可通过使用(200)型会聚束盘上Holz发射的力偶效应来确定(Tafto，1979)。利用HREM术和会聚束模式的Holz发射有可能确定(111)$\Sigma=3$GB的结构。发现这种凝聚孪晶间界没有如何反位键(Ga-Ga或As-As)。

在(111)$\Sigma=3$GB样品中观察到许多微孪晶，而用这些微孪晶的小面积HREM实验图像导致Cho等(1988)对一个对称(112)$\Sigma=3$和一个反对称(111)/(115)$\Sigma=9$GB推出了假想的结构，不过目前数据太少以致不能准确地确定这些结构。例如，提出的(112)$\Sigma=3$模型与相关的实验图像并不十分符合(此模型比在金刚石结构中观察到相对应的模型简单)。在模型图像中一个很大的斑点对应着实验图像中两个分离的斑点。

7.3.3 离子半导体

Merkle和Smith(1987)用电子显微镜在NiO中观察到几个⟨001⟩方向的重合倾斜GBs，并且获得了准确的信息。

NiO中(310)$\Sigma=5$GB的两种结构[图7-10(a,b)]对应着晶粒间两种不同的平移[图7-10(d,e)]。这些结构可能与Duffy和Tasker(1985)提出的模型相联系，但它们极大多数与这个模型有差异，这是由于在Duffy和Tasker模型[图7-10(c)]中的敞开的空穴中引入了原子列。不管怎样，间界图像中减小的密度在很大程度上可能归因于核心的原子列中的肖特基双空位的存在(阴离子和阳离子对)。

• p. 349 •

Merkle(1990)也观察到了交替的(210)$\Sigma=5$。虽然这些图像没有同原子模拟结果相比较，但它们包含(410)/(100)切割面，同时也观察到了另一个反对称GB($\Theta=26.6°$)，这

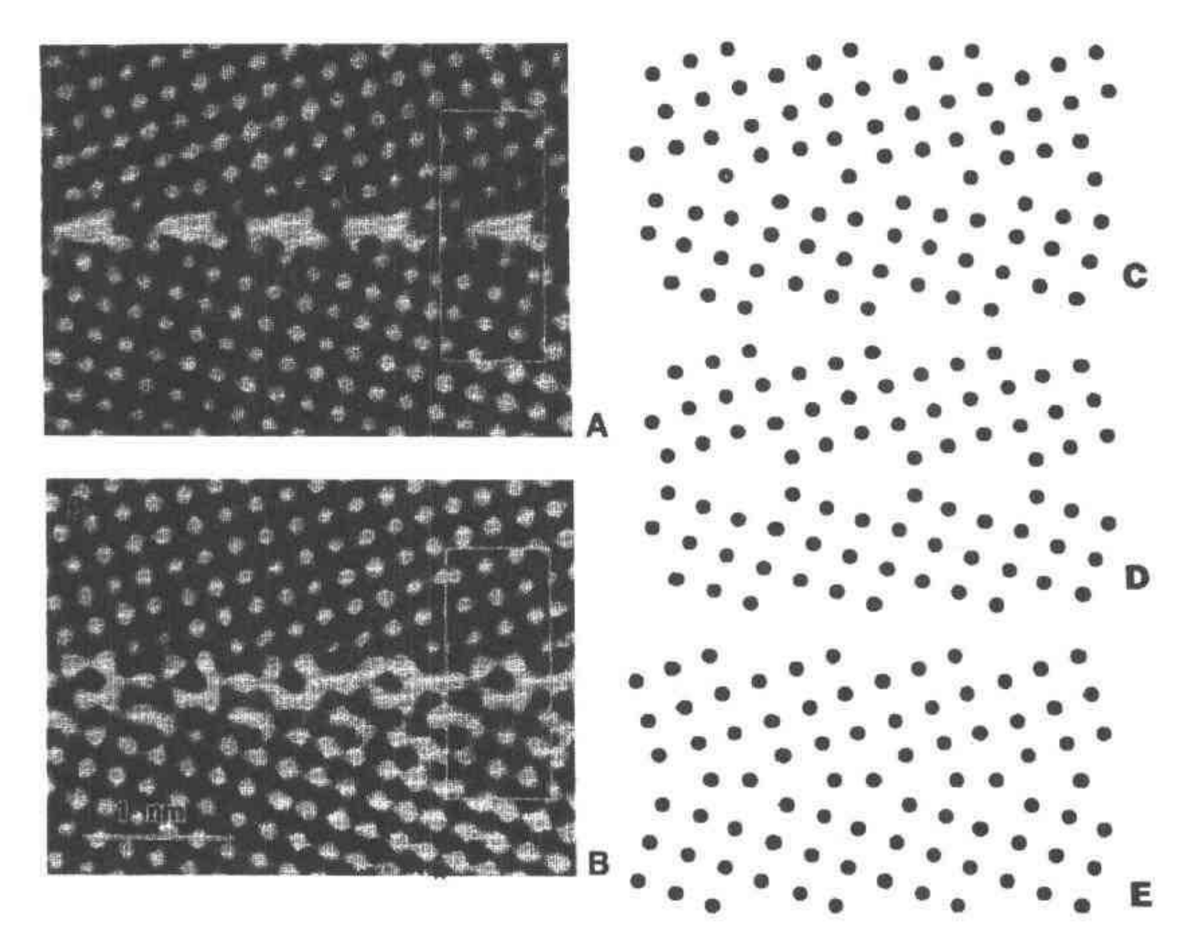


图 7-10 Merkle 等(1988)在(310)Σ=5NiO 中发现的两种不同结构的 HREM 图(A,B)。发现它们分别与模型(D)和(E)相对应,但与 Duffy 和 Tasker(1985)提出的模型(C)不符

个 GB 面实际上对应各个相邻晶体中的两个大密度面(210)/(100)。作者认为由于相互平行的密堆积面的可能性,反对称构型是有利的。

(510)Σ=13GB 也得到了研究(Merkle 和 Smith,1988)。核心的结构似乎各不相同。作者能够估计出各列的占据情况而且可从各列的 HREM 图像的相应变化来估计 25%空位型缺陷的大致浓度。

从模拟中知道这些空位对会减少 NiO 的扭转间界的 GB 能,而且认为它们可能在倾斜 GBs 中起相似的作用。在离子 GBs 中,能量的减少是因 GB 中列的浓度减少所致,而不是因为横向膨胀所致。

• p. 350 •

7.3.4 晶界结构的可靠性

在元素半导体中,从能量计算得知,低能结构的 GBs 是那些键的全面重构的结构。不过遗憾的是,HREM 只能为平均投影的结构模型提供一个直接的实验结果。因此对于 GB 缺陷,同样的问题仍然没有得到解决。虽然在 NiO GBs 中大于 20%时的空位含量是探测到了,但沿 GBs 或沿晶界位错点缺陷的存在仍然不能排除。

7.2.4 节中讨论过的原子模拟,虽然它不能探测结构的多重性,但它还是提供了一个

证明所观测的结构的稳定性的有力的手段。在分凝条件下，它有助于理解退火或机械约束的效应的变化。

7.4 晶界的电特性

7.4.1 引言

GB 引起的半导体电特性的变化一度成为为数众多的研究课题。自从 Taylor 等(1952)表明 GB 是多子运输的势垒以来，许多实验已经表明 GBs 能诱导新的在带隙处有用态的观点这被普遍接受。比如在 Ge 中很容易产生一个反型层(n 型材料中的 p 型层)。这个双结有：i) 双肖特基势垒典型的 I －V 特性，ii)高薄层电导和 iii)注入少子的复合特性。为了解释这些特性，最初 Talor 等(1952)提出的模型仍然被广泛地使用。存在于 GB 面的态俘获多子，从而在面上产生一个势垒以及在两个相邻区域中产生一个耗尽带，因此这个势垒是电阻增大和垂直于 GB 面测得的电容效应的根源，这个空间电荷是低互纵向的电阻的源，而且电子空穴对的复合起源于 GB 面的深能级。正是在这个模型的框架中将讨论 GB 所有的电特性。在最近的一段时期致力于较好地描述 GBs 的几何特性，而且努力使这种结构和观察到的电特性联系起来。这是一项艰难的工作，最重要的工作毫无疑问还没有完成。特别有趣的是观察到的有些 GBs 是激活的，而其它的不是，尽管它们的几何形状看起来很相似。

几个势的应用促使了人们对 GBs 的电特性方面的兴趣：

i) 多晶硅作为潜在材料对低成本太阳电池有其重要性。GBs 的存在趋向于降低电池效率。了解为什么和如何通过适当的处理来钝化 GBs，这一点很重要。

ii) 多晶硅被广泛地用作集成电路器件中相互联系或绝缘材料。掺杂剂与 GBs 间的相互作用以及诱导 GB 迁移的掺入剂效应是研究的重要课题。

• p. 351 •

iii) 隶属于电阻器的电压十分依靠于 GBs 的电活性(ZnO，$SrTiO_3$，TiO_2)。基于铁电钛酸盐或化学传感器或间界电容的 PTC 电阻器也有相同的特性。

GBs 的电特性也和与之相关联的结构一样是几个评述的主题。读者可详细参考 Grovenor(1985)，Mataré(1984)或 Harbeke(1985)和 Möller 等(1989)等评述。文章将着重于结构与电特性关系和将讨论弄明白这种关系的极少数的几个例子。

7.4.2 晶界诱导的电特性

键长和键角的大调整已在 GBs 中表现出来。在具有高指数公共轴的纯倾斜 GBs 情形下，原子倾向保持四配位性。不过，对于更多的 GBs，悬挂键或非四配位原子以线缺陷(类位错)或点缺陷形式表示，这是可能的。此外，杂质可在优先的 GB 位置上分凝，这三个类型的情形会导致电子态。有几个重要的局部调整结果，本章中这些结果都得到了检查。

7.4.2.1 与晶界相关的电子态

对于给定的 GB 结构(即知道所有原子的位置)，电子结构可用各种近似方法计算或

使用ab起始计算法得到。因此,假设这种结构是正确的而且包括在一个GB中所有缺陷,电特性就可以被揭示出来。迄今为止所完成的各种各样的计算中可总结出大量的一般性的概念。

局部畸变:局部电子密度的带尾

局部畸变导致键长和键角的变化并且产生一个在原子间距长度范围内的平均势的变化。在非晶Si或在Si/SiO_2界面上相似的问题已经被解决(参考Cohen等的评述,1988和本卷第10章)。晶格势的涨落导致在价带的带隙中和导带边上出现带尾。态密度呈指数衰减并且能扩展到带隙中。根据Soukoulis等(1984),在一个三维描述中,指数衰减的宽度可写为

$$\Delta E_0 = \frac{\pi}{2} w^2 \frac{L^2 m_x}{h^2}$$

质量为m_x的载流子被局限在具有变化量w^2和相关长度L的高斯势涨落内(h是普朗克常数)。通常在态密度中有一个对称性,其中价带的对称度比导带中的对称度高。这点可用不同的有效质量来说明。通过与这些带尾的相似之处,Werner(1989)提出即使在单个GB中也会表现出相似的带尾。这个建议还没有得到计算机上的支持,至少还没有得到少数研究过的几个例子的支持。

• p. 352 •

i) DiVicenzo等(1986)用密度函数理论和紧束缚近似计算了Si中(122)$\Sigma=9$的两个不同的构型。浅能态出现在导带和价带边附近,其中一个态明显地局限在原子周围,与体内的态相比这个态具有最大的角变化(图7-11)。

ii) Mauger等(1987)在紧束缚近似框架内用循环法检验了$(11\bar{2})\Sigma=3$的电子结构。在垂直于GB面的p态峰值密度处由畸变诱导的主要微扰是1eV的漂移,不过这个漂移相对于价带顶太小以至不能将这些共振态推到价带中。有趣的是大多数扰动的原子能比完整晶格的原子能高0.118eV,而且在基本带隙中未引入局部态。

• p. 353 •

iii) Kohyama等(1988)计算了局部态密度和Si中弛豫的$(11\bar{2})\Sigma=3$和$(1\bar{3}0)\Sigma=5$GB的投影的能带结构。他们发现了导带边和价带边的局部态密度,虽然它们分别处在导带的最小值之上和价带绝对值最大值之下,但不能在局部态密度中引起能带尾。

iv) Paxton和Sutton(1989)研究了Si中同样$(11\bar{2})\Sigma=3$和$(1\bar{3}0)\Sigma=5$GB各种构型中的局部态密度,遗憾的是这些方法的解答不足以确定能带尾是否与价带或导带相关联。

为什么带尾不能靠计算方法来预示? Paxton和Sutton(1989)对这个问题的看法是:在三维系统中有一个无序的临界度,在局域化开始前必须超过这一临界度。这提示至今为止所得到的计算结果受过分简单的GBs的限制,因此使用过的特殊的孪晶位置对于更一般性的GB并不具有代表性。由于小断层,位错和切割面存在是不可避免的而且它们自身也会诱导其它类型的缺陷。为了阐明这点,迫切希望计算更多一般的沿不同轴或包括一个大的螺旋单元的构型,大螺旋单元是针对能带畸变很大的情形(Tarnow等,1989)

悬挂键产生深能级

作为GB激活性可能的根源,悬挂键已被研究了很长一段时间。局限在悬挂键位置上的电子态可以用紧束缚近似通过简单的项来说明(Lannoo和Bourgoin,1981)。一个悬挂

键在能隙中引入深能级而且可能有不同的电荷态，同时也有一个同孤立电子相关的自旋，这个自旋可用自旋共振法来求得。

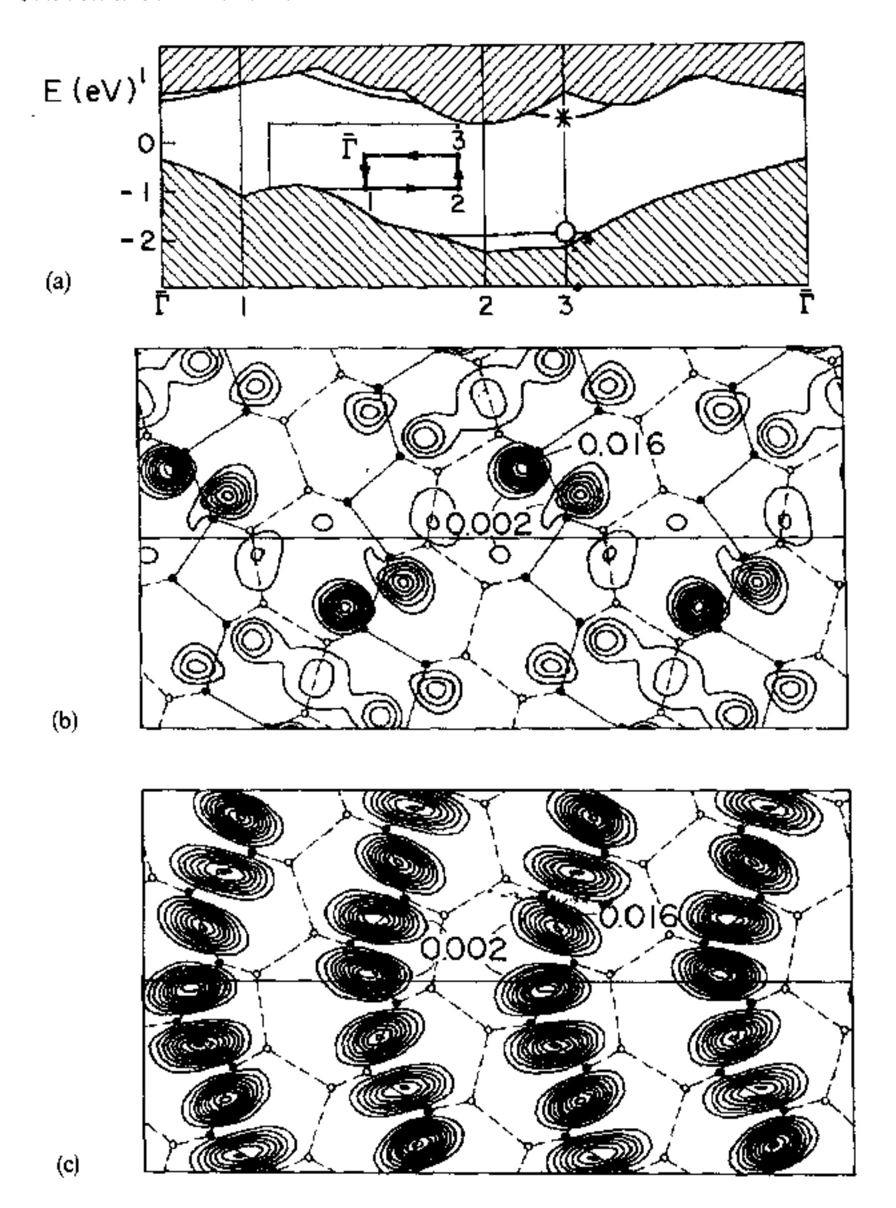


图 7-11　包含一个(112)Σ＝9GB 的单胞中的界面电子结构。(a)在局部密度近似中计算得到的能带，阴影部分是体能带的投影，插图示出了界面的 Brillouin 晶带并且画出了波矢。能带似乎以连续的形式出现，但永远到不了 Γ 点上的能隙。(b)描述了(＊)态的电荷密度，并且示出了交界面上的一个好的局部化。(c)价带边电荷密度之一(o)表示在 GB 上这个态不是局部的(摘自 DiVicenzo 等，1986)

• p. 354 •

Paxton 和 Sutton(1989)计算了一个包含悬挂键的特殊的 GB。这个 GB 是硅中 $(11\bar{2})\Sigma=3$的一个 $P2'mm'$模型，而且具有五重配位原子(图 7-12)和三重配位原子相关联。三重配位原子的能量变化有一个负值。这个负值有较少的 sp^3 构型和更多的 s^2p^2 构型的重杂化所引起。s^2p^2 中从理想键角的偏移量在－40％与 31％间变化。由于键长缩短，具有五重配位原子所形成的共价键比完整晶体中的共价键强得多。可是，由于它们所有的近邻

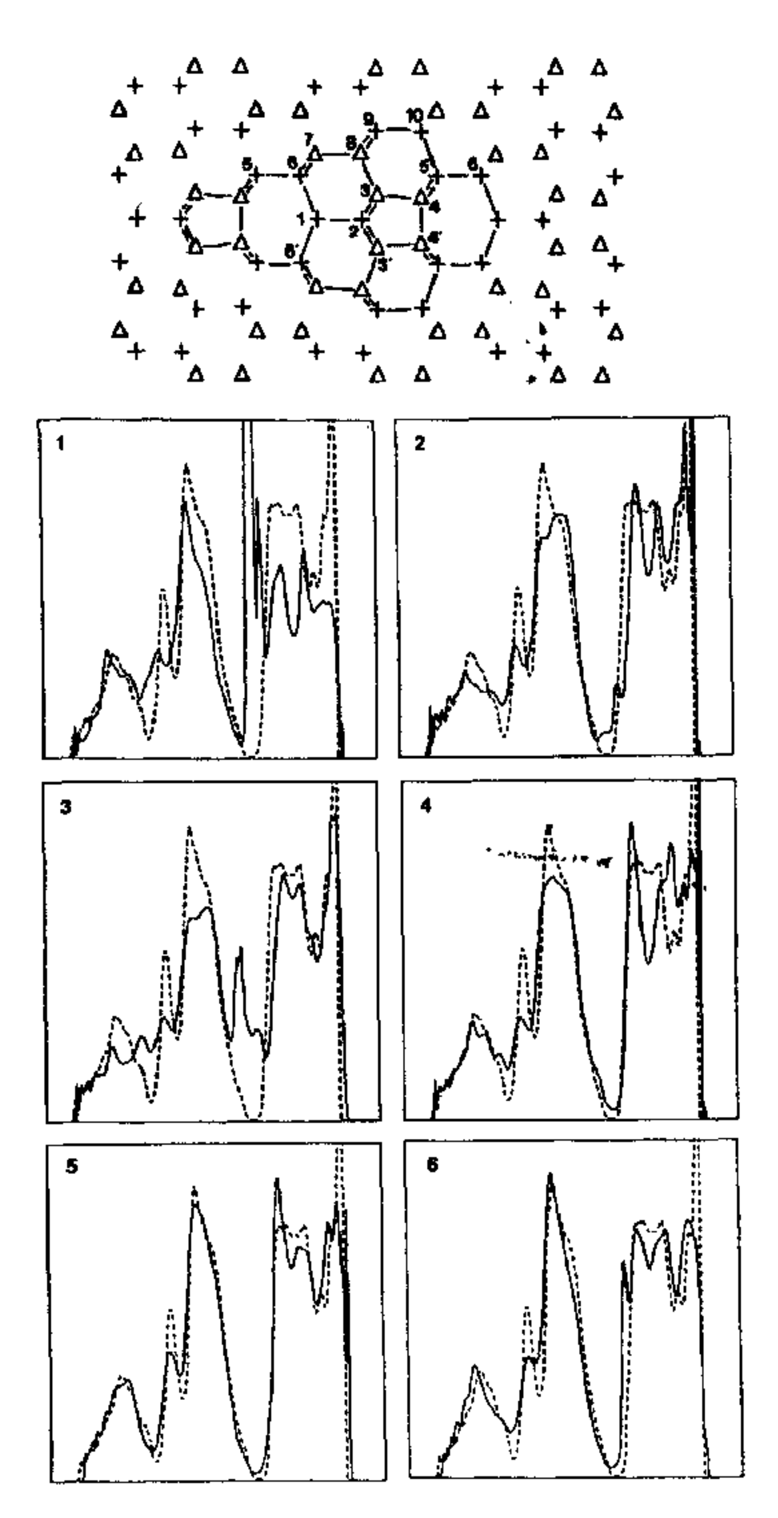


图 7-12 硅中 pz′mm′,(11 $\bar{2}$)Σ=3 倾斜同界的弛豫结构。顶图:结构的投影示出了在原子 1 上的一个三配位悬挂键和原子 2 上的一个五重配位原子。下面示出了点 1 至点 6 的局部态密度。注意 Si 体原子 1 上的带隙中的大的贡献,为了作比较虚线表示完整金刚石立方晶体的局部态密度(摘自 Paxton 和 Sutton,1989)

原子都发生了重排，那么给三重配位原子分配一个能量等于一个正常键能量一半的悬挂键是不妥当的。能量增加的主要部分配给了其它几个原子而且主要是配给五重配位原子，其能量增加 1.9eV。相应地，在与悬挂键相关的局限态密度中能鉴别带隙中一个易分辨的态。这些态局限在晶格参数级的距离内。虽然给周期的$(11\bar{2})\Sigma=3$所选择的模型不太可能以这种形式存在(它比其它模型有更大的能量)，但它适合说明 GB 局限在一个缺陷上的某些特征。

• p. 355 •

与 GBs 处分凝相关联的能级

将一个杂质原子局限在一个 GB 位置的效应至今还没有得到彻底的研究。Masuda-Jindo(1989)对此作了首次研究。他的研究是针对 Si 中$(122)\Sigma=9$的重构的 GB，在其中考虑了浅能级和具有深能级过渡元素的掺杂这两种情形。最主要的结果是替位杂质的最终构型具有一个由于在 GB 位置上固有的位置畸变所引起的破坏的四面体对称性。结果是退化态分裂了，最大的能级分裂是 0.2eV 的能级，这也导致一个与过渡元素相关的缺陷能级的实质性的变化。对于完整 Si 晶体中的 Cr 杂质，Masuda-Jindo(1989)发现(t_2^*, e, t_2)能级相对于价带顶而言在(1.5,0.23,−0.77)eV 处，然而对于分凝的 Cr 杂质这些能级在(1.3,0.2,−0.89)eV 处。这个行为对其它的过渡元素似乎普遍正确。由于$(112)\Sigma=9$GB 是在任何 GBs 之中具有最低能量的一种，那么有更多畸变键的更大的效应甚至也可以看到，更引人注目的效应在非四配位位置上应该出现，但迄今为止没有任何计算来支持这一观点。

7.4.2.2 势垒和输运特性

由带隙中或带隙附近的 GB 所诱导的局部态可能有一个施主或类受主行为。它们能俘获多子因而在相邻晶粒中产生一个耗尽区的势垒。在 n 掺杂材料中，电子被陷阱俘获。而给出的一个 n-p-n 双结，势垒高度ϕ_B和它的远离 GB 面的变化由针对 GB 附近的电荷分布的泊松方程的解给出。Blatter 和 Grouter(1986)详细研究了界面态的一个任意分布函数$N_i(E_i)$和在主要的浅体能级E_0附近的深体缺陷的有限数。图7-13再现了加偏压V时 GB 势垒的典型图解。

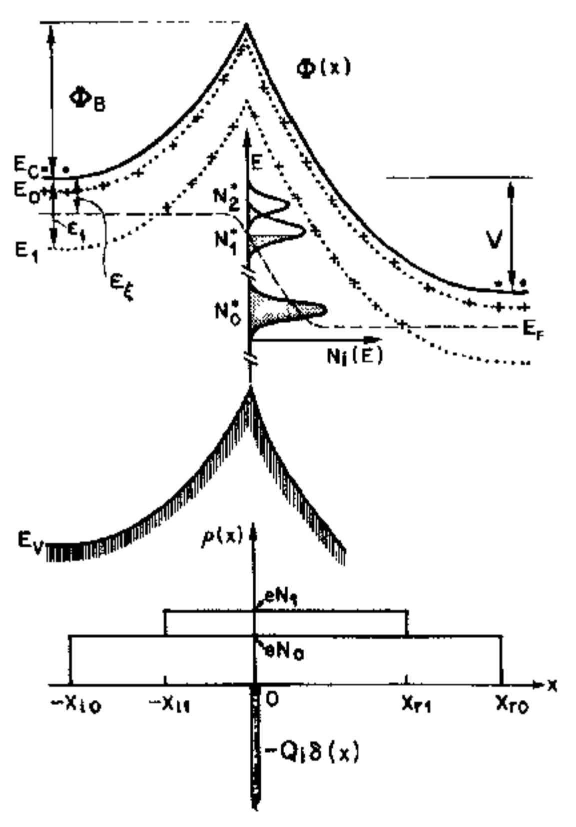


图 7-13 在外加偏压V下，n 型半导体中负电荷双肖特基势垒。占主要地位的浅体能级E_0密度是N_0。第二个较深能级E_1的密度是N_1。电子被陷在 GB 面上，而且这些电荷被正的空间电荷分布所屏蔽这是为了要达到总体电荷呈中性。N_0^*, N_1^*, N_2^*是不同的界面态(摘自 Greuter 和 Blatter,1989)

一旦知道了能垒和陷阱能级，穿过或平行于这个势垒的输运特性就能计算出来。有一点需提醒，无论如何设定的界面态

的分布和它们的特性将严重地影响计算出的特性。结果为，以下推导出的极大多数公式依赖于模型而且鉴于这些能级的原点的不确定性，在使用这些公式时需分外小心。

• p. 356 •

低场：横向电导

多子可通过几种方式穿过势垒，比如，热发射，隧道或扩散。这三种近似导出比较相似的表达式。

——热发射假设只有能量比势垒高的热激发的电子才能穿过势垒。那么流过 GB 的电流以最简单的形式给定为

$$I_{GB} = KeNv_{th}\left[\exp\left(-\frac{\Phi_B}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\Phi_B + eV}{kT}\right)\right] \tag{7-4}$$

其中，能垒高度 ϕ_B 从费米能级得到，N 是多子的浓度，V_{th}是多子的热运动速度，K 是依赖于 GB 界面态上多子散射和陷阱的比率，V 是所加的电压，e 是电子电荷。

常常用包含一个有效里查逊常数而与上式不同但等同的形式来表示 I_{GB}(Seager 和 Castner，1978)，这样 $KeNv_{th}$可用以下的式子来替代：

$$A^*T^2\exp\left(\frac{E_F - E_c}{kT}\right)$$

$$A^* = \frac{4\pi m^* ek^2}{h^3}$$

其中，m^* 是多子的有效质量，$E_F - E_c$ 是费米能级与导带间的差。

方程(7-4)与实验的 $I(V)$曲线相符，原则上方便了能垒 ϕ_B 的测量。这种计算忽略了从界面态上的电子的陷阱和重发射小部分电流。Creuter 和 Blatter(1989)提出了一个更精确的公式，这个公式考虑了对界面态上的电子的陷阱和重发射。此外，隧道电流也必须考虑。

在低温和高掺杂情形下，当空间电荷区更薄时，穿过势垒的隧道电流起了主要作用。Seager 和 Pike(1982)给出了一个隧道和热电离发射电导的完整表达式。

扩散模型使用了一个不同的近似，即认为电流起源于由耗尽区中电荷梯度所引起的扩散。此模型最初由 Talor 等(1952)提出，当载流子的平均自由程比势垒宽度小(低迁移率半导体)时，此模型与实际更相符合。实际上，除了前指数因子以外，最终的结果证明与热电离过程很相似，而且没有任何明确的实验有利于一个模型或其它模型。

方程(7-4)表明除很小的电压外，I－V 特性是高度非线性的。当 $V \ll kT/e$ 时，其特性是纯欧姆的。然而，如果 ϕ_B 是常数，由于指数项，其特性是亚欧姆的。在高电压下，ϕ_B 值将会因界面态填充上的变化而变化。

高场：横向电导

• p. 357 •

当所有的界面态都填充满了，电荷饱和而且势垒随偏压的增大而降低。这样会导致出现击穿的区域。在这个区域，耗尽区中的电场如此之高以致产生热电子，Blatter 和 Greuter(1986)对这种机制作了详细的研究。

纵向电导

GB 的薄层电阻(平行它的面)比体内的低。大多数实验结果显示了一个具有高载流子密度的二维准金属传导。Landwehr 等(1985)解释了这个结果。GB 是一个具有强局部

电荷的接受态薄层。这种电荷通过空穴而成中性，这种空穴的密度很高足以完全简并。这种电导被认为与 $1/\log T$ 成线性关系。

7.4.2.3 动力学特性和复合机制

在 GB 面上或 GB 面附近的所有的电荷都对 GB 的时间依赖特性起作用。对一个变化的偏压，频率为 f 时，$V(t)=V_0+\tilde{V}\exp(i2\pi tf)$。导纳、电容或电导弛豫也像红外光电导，可通过几个诱导电流的行为来确定。这些电流起源于：

i）多子的俘获和发射；

ii）少子的陷阱和发射；

iii）交界面上电子和空穴复合。

当假设多子起主要作用时，决定动力学特性的两个主要参数是 c_n，载流子俘获的特征频率和 e_n，载流子发射的特征频率。我们可以定性地区分出三个不同的频率范围。

i）高频区，$f\gg(e_n,c_n)$。在一个已调偏压周期内间界电荷保持为常数。

ii）低频区，$f\ll(e_n,c_n)$。间界电荷随调制作同相的变化。

iii）中频区。间界电荷随调制作不同相的变化。

Werner(1985)和 Petermann(1988)给出的电容和导纳的不同的方程式允许我们将其与态密度联系起来。电容和导纳是频率的函数。

7.4.3 测量晶界电子激活性的实验方法

7.4.3.1 基于输运的方法

大多数晶界状态的性能描述方法依赖于电测量的分析，尤其是 I－V 特性的分析。在几种温度下，用单个的 GB 上 I－V 特性来推导 GBs 上的陷阱 $N_t(E_t)$ 的能量分布，Pike 和 Seager(1979)首次提出了重合方法方案。出发点是写出从泊松方程推导出 GB 上的电荷 Q(单位表面)的公式，从交界面的态密度得到电荷 Q'，因此：

$$Q=\left(\frac{\Phi_B}{4\gamma}\right)^{1/2}+\left(\frac{\Phi_B+eV}{4\gamma}\right)^{1/2}$$

$$\gamma=\frac{1}{8\varepsilon\varepsilon_0 N} \tag{7-5}$$

其中，N 是掺杂浓度，

$$Q'=e\int_{E_F^{\text{neutral}}}^{E_C}\mathrm{d}E_t N_t(E_t)f_t(E_t) \tag{7-6}$$

• p. 358 •

其中，f_t 是费米分布函数，E_F^{neutral} 是中性交界面上的费米能级。

将方程(7-5)和(7-6)对所加电压 V 求微分，对电流应用表达式(7-4)，依照两个 I－V 特性和在费米能级上一个有效能量范围内的 $N_t(E_t)$，我们可以确定足够的信息。为了增大能量的范围，必须使用具有不同体费米能级的不同的样品。另外，如果假定费米能级不依赖于温度，可以采用更简单的方法。对于小电压，电导可写成：

$$\sigma=f(T)\exp\left(-\frac{E_c-E_F+\phi_B}{KT}\right) \tag{7-7}$$

因此实验上测得的激活能主要被$E_c-E_F+\phi_B$所控制。通过霍耳效应的独立测量得出E_c-E_F,从而可以导出ϕ_B。方程(7-5)和(7-6)在不同的掺杂水平上的应用使得我们能导出陷阱的能量分布$N_i(E_i)$。

通过使用导纳光谱法,这种动力学行为也能提供关于态密度的信息。这里的原则是测量带有一个GB的金属-氧化物-硅电容器的导纳,这个GB包含在Si晶体中。在一个变化的偏压下,GB电荷随一个导致特征相漂移的有限弛豫时间τ的变化而变化。在有偏压或没有偏压的情况下,不同的掺杂度(可变的E_F)的一系列导纳随频率的变化曲线,可用来推导出态密度(参阅Werner,1985)。

7.4.3.2 瞬态方法

与交界面上载流子俘获或发射相关的瞬态效应给出了与GB状态密度有关的能级的信息。深能级瞬态光谱(DLTS)已经成为研究这一效应的主要工具。首先,人们直接从半导体中的深能级测量载流子发射的激活能。接着在表面处制作一个p-n结或肖特基势垒,以及一个GB能接近这个势垒的空间电荷区。用结上加脉冲电压,使GB陷阱呈现周期地填充,并且引起载流子发射回到平衡,这一现象由测量结电容而被记录下来。在单个GB(双晶)的情形下,GB本身成为肖特基结。体陷阱必须从分析中认识并忽略。分布$N_t(E_t)$可通过应用一个能移动费米能级穿过界面态密度的偏压来导出。此外,俘获截面可用组合的DLTS与I—V特性的方法测得(Broniatowski,1987)。

电子空穴对的复合与深能级的存在直接相关。当少子注入材料时这种活性是可见的。如果注入在空间上被控制,有可能出现局部特征,这形成了光和电子束诱导电流(分别为LBIC和EBIC)方面的基础,也是它的兴趣所在。样品必须在表面有一个二极管,而且光或电子束扫过这个二极管以使结收集有这些束所激发的少子。GB面上的任何复合中心都会降低收集效率从而诱发了电流,激活的GB通常在LBIC或EBIC图像上出现一个暗区。

• p. 359 •

EBIC和LBIC理论由Zook(1980)和Donolato(1983)建立起来。在某种程度上目前人们能定性地测量在给定GB中的复合速度。当光或电子束穿过GB时,由于GB上陷阱俘获的多子的中性化,光或电子的传导性会被增强。这种效应可用来测量势垒高度(光电导法)。最后,直接探测复合的荧光法能够决定复合中心的位置。扫描光荧光也象阴极激发光那样可以用在直接带隙半导体(GaAs,CdTe…)中。这些方法的空间分辨率和电子扩散长度一样受光束直径或受入射电子的扩散的限制。用扫描隧道电子显微镜已获得最好的分辨率,大约为0.1μm量级。

7.4.4 电子激活性与结构间的关系

最近10年最重要的工作在特定GB电子激活性与共结构间建立一个精确关系。理想上,结构测定必须在被扫描电子特性的同一的GB上作出。尽管精确测定特殊GB的缺陷或杂质浓度是很困难的,但为了要实现这些条件,进行了少量尝试。

7.4.4.1 氧化物中的输运实验:深能级的观察

鉴于GBs对强烈要求的非线性I-V特性本质上的贡献,如ZnO,$SrTiO_3$,TiO_2和

SnO_2 等这些氧化物大部分由通过输运实验作过研究。应用高分辨电子显微镜对 ZnO 的几个研究已经指出，在 GB 界面上，有一个薄的均匀的铋薄层(10Å)分凝出来(Kanai 等，1985;Olsson，1988)。通常认为 Bi 离子与电子的激活性有关。不过也被认为在 GB 上过剩的氧起了重要作用。断面上的表面分析显示 GB 上的 Bi 和 O 大约有一个原子层的表面浓度。氧的减少导致势垒高度强烈减小。在以 $SrTiO_3$ 为基础的材料方面也报道过相同的观察，这种材料中的 Na 离子和 Bi 在 ZnO 中所起的作用相同(Stucki 等，1987)。

大量不同的方法的观察结果证明这些材料中所有的晶界都是电激活的。每个独立的 GB 都显示类压敏电阻的 I-V 特性，而且在电特性方面的伸展非常小(Einziger，1987)。Greuter(1989)得到了一系列典型的 I-V 特性。Blatter 用势垒高度描述了这些特性，见图 7-14。实验曲线能很好地用基于方程(7-4)理论来再显。定性观察到三种状态：

i）在低偏压状态下，其特性就象方程(7-4)预示成欧姆特性。

ii）在中等偏压下有一个亚欧姆特性的小区域。因为势垒高度 ϕ_B 降低。而且这种衰减只能通过电荷 Q_i 的增大部分地得到补偿，所以这个区域是很有限的。Q_i 起源于新的界面态的填充。这种补偿(势垒高度的钉扎)在高掺杂浓度下更有效。

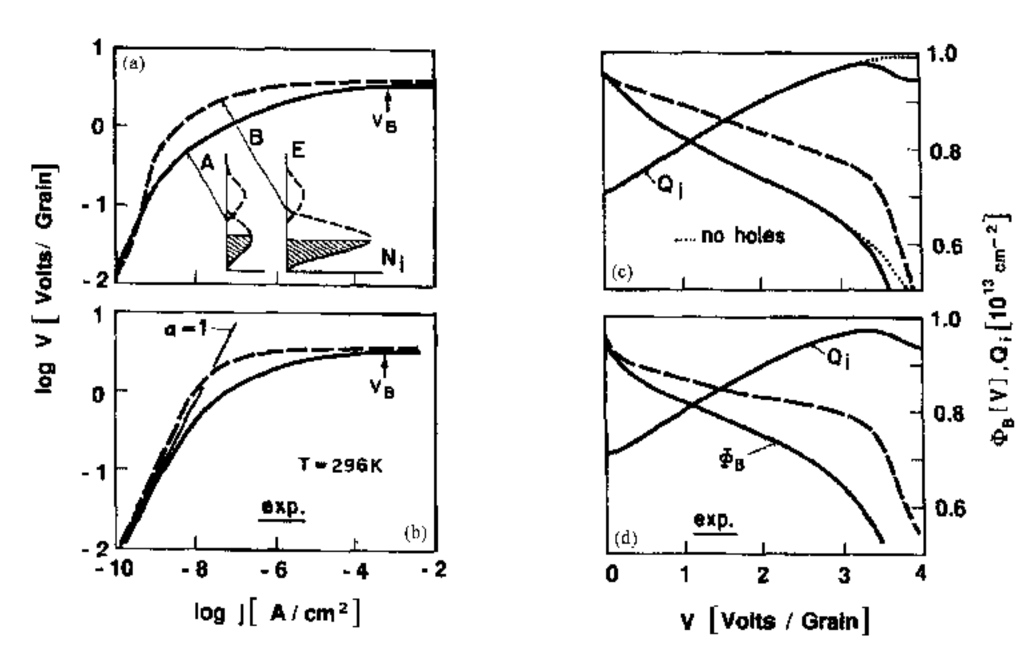


图 7-14　Mn 掺杂量不同(A=0.25%和 B=1.5%)的两个 ZnO 变阻器的 I-V 特性和它们相对应的势垒高度 $\phi_B(V)$。实验(b,d)与理论(a,c)间作了比较，(c)中显示了击穿区有空穴的产生和没有空穴的产生两种情况下的与偏置相关的界面电荷 Q_i(摘自 Greuter 和 Blatter，1989)

• p. 360 •

iii）在高偏压状态下，由于所有的态都被填充了，而且 Q_i 不再增加，所以势垒高度很快下降。电流显著增大，出现所谓的击穿状态。如果产生一些空穴，突然会小一点，但仍然可观察到。在 ZnO 中，由模型导出的 GB 的态密度和能量的典型值见表 7-1。

7.4.4.2　双晶中的输运实验

常规半导体中 GBs 是电激活的这一点长久以来已被确定了(Siegel 等，1981；Mataré，1984;Grovenor，1985)。这种激活性随一些参数的变化从早期开始就已被认识

表 7-1 具有图 7-14 显示出的 I-V 曲线的两个 ZnO 样品的特性。GB 的态密度 N_i 和能量 E_i 从实验中推导出。能隙 $E_c-E_r=3.2$eV；耗尽层宽度 $X_{ro}\sim500$—1000Å；击穿前的偏压＝3.3—3.7V（摘自 Greuter 和 Blatter，1989）

Doping levels	N_0^*	E_0	N_1^*	E_1	N_2^*	E_2
0.25% Mn	$3.9\cdot10^{12}$	?	$3.5\cdot10^{12}$	E_c-1eV	$2.5\cdot10^{12}$	E_c-1eV$+\varepsilon$
1.5% Mn	0	?	1.10^{13}	E_c-1eV		

到。沿着给定的GB，有些部分是激活的，有些不是，并且发现锭退火会提高大多数GBs的电子激活性。因此近期大多数研究都是涉及那些至少几何特征得到描述的Gbs。基于这个原因，特别长成的双晶尤其适合。Petermann 和 Haasen(1989)已出示了硅中(710)Σ＝25Gb上的深能级(图 7-15)。在良好的条件下，这种双晶用区域熔炼材料长成，而且被嬗变掺杂。即使在价带上方 0.35eV 处的分离能级和约 $3\cdot10^{11}$cm^{-2}的浓度的生长态情况下，它还是有一个电阻激活性。退火以后，平均态密度为 10^{12}eV^{-1}cm^{-2}，这些能级至少有 0.4eV 以上延伸至带隙中。这代表GB面上 2.5×10^{-4}个位置并且存在于这种结构中沿位错线每 1700Å 存在的一个位置相容(参阅图 7-15)。作者没有给出任何关于这些缺陷势的根源的解释，然而，根据最近针对(719)Σ＝25GB(Bourret 和 Rouviere，1989)提出的结构模型，这些能级必须描述成 GB 中的一个缺陷而不是(710)Σ＝25GB 的内在特性。可以设想各种各样假说，比如重构中的一个缺陷与一个孤立子相似(Heggie 和 Jones，1983)或被陷在 GB 上点缺陷或深能级的杂质在 GB 上分凝。

· p. 361 ·

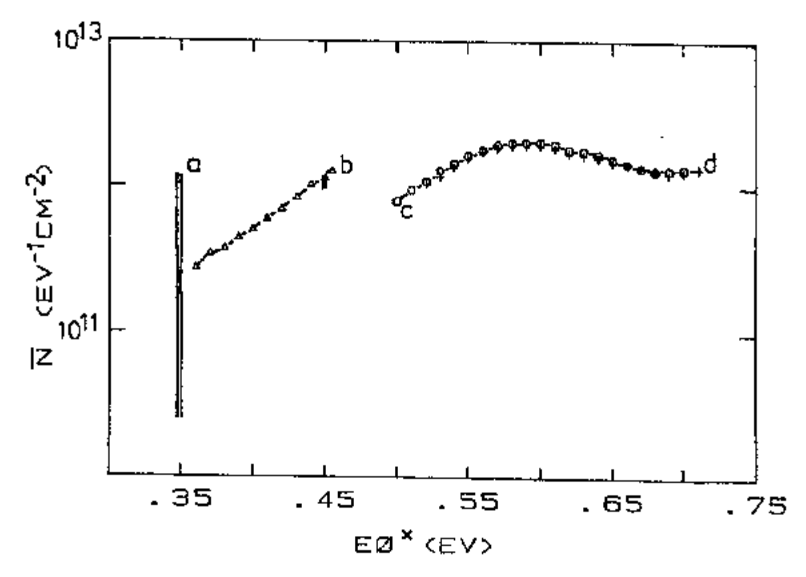


图 7-15 FZ 硅双晶中电流-电压特性和导纳光谱的诱导的态密度。GB 靠近(710)Σ＝25 方向。a 和 b 是"生成态"样品中被观察到的结果；c 是具有 1.4×10^{14}cm^{-3}中子嬗变掺杂剂，730℃1 小时退火后的结果，d 是具有 1.4×10^{15}cm^{-3}中子嬗变掺杂剂，730℃1 小时退火后的结果(摘自 Petermann，1988)

另一方面，用 Werner 和 Strunk(1982)得到的结果解释和用带隙中的能带尾来解释都更难去理解在电子结构的计算机计算中已包括一个特定的 GB 中固有的势的波动，但结果似乎不产生能带尾。因此这些波动必须起源于一个不同的源，这个源再一次而临着大

量的其它可能性，而且其中的任何一个都很难确定。

Szkielko 和 Petermann(1985)在 n-掺杂 Ge 双晶中在价带上方 0.2eV 和 0.096eV 处发现两个受主能级。不过他们的解释后来被 Labusch 和 Hess(1989)怀疑。这些作者用 Ge 的 n 或 p 双晶报道了沿着 GB 或穿过 GB 的电阻的测量结果。他们用 Landwehr 等(1985)提出的模型解释了他们的结果。Landwehr 等这个模型与上面提到的大体上不同。陷在 GB 上的电荷通过二维能带相等数目的空穴使中性化。束缚的空穴密度高到足以完全简并，它们在形成电子特性和说明平行于 GB 面的高电导方面起重要作用。GB 不是受主能级，而是有一个二维能带。在它的顶端有大量的自由空穴，因此费米能级处在这个带中。他们根据 $E_c-E_F+\phi_B$ 的规定的方程(7-7)测量的电导率具有 0.76eV 的激活能。在 Ge 中 $E_c=0.78$eV，因此费米能级很靠近 GB 面上的价带。Si 中的情形很不相同，因为电导的激活能非常依赖掺杂，这种情况可用局限态的连续密度来解释。

• p. 362 •

7.4.4.3　双晶瞬态特性的测量

在不同的退火处理后，用 DLTS 测量了(710)$\Sigma=25$ 硅双晶的态密度(图 7-16)。在"生成态"样品中 GB 没有任何可探测的 DLTS 信号。900℃下 10 分钟退火后 GB 是激活的而且在带隙里一个很宽的能量范围内有一个接近 $2\times10^{12}\text{eV}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$的态密度(Broniatowski, 1987)。当退火时间更长时，在 0.53eV 处观察到一个清晰的峰，不过这归因于 GB 上铜的析出。这些铜来源于退火过程中的污染。被铜装饰的 $\Sigma=25$GB 已用 TEM 描述了其特征(Broniatoski, 1989)，它包含微沉淀，这些微沉淀通常以 10^{10}cm^{-2}的平均密度集居在一起。由 Broniatoski 提出的对这种情形的光谱解释包括在每一个半导体-沉淀交界面上的一个肖特基势垒。因此每个沉淀物就像一个多重带电荷的陷阱那样，它的本质基本上与至今考虑过的陷阱不同。

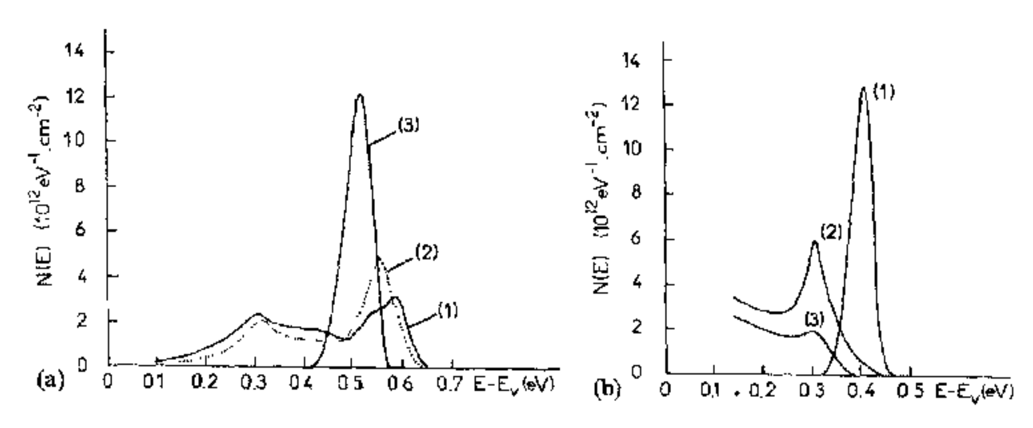


图 7-16　从价带顶 E_v 上测得的(710)$\Sigma=25$ 硅 GB 中的态密度 $N(E)$，它是能量 E 的函数。这个态密度是学 DLTS 光谱推导出来，对于(a)900℃下三个不同的退火时间(1)=10 分钟，(2)=30 分钟和(3)=2 小时，然后快速退火；(b) 三种不同的退火速率(1)50℃·s^{-1}，(2)1.5℃·s^{-1}，(3)0.15℃·s^{-1}，在 900℃，24 小时退火后(摘自 Aucouturier 等，1989)

在锗中，用 DLTS 发现(111)$\Sigma=3$ 和(11$\bar{2}$)$\Sigma=9$GBs 是电激活的(Broniatowski 和 Bourgoin, 1982)，因此在小角双晶(锗中 $\Theta=3.5°$)能探测到电激活性。测到的态密度在 10^9 至 10^{10}cm^{-3}范围内(也可参考 Werner, 1985)，这个态密度太小以致不能与位错芯结构

的周期位置相符。这点暗示了在位错芯上有分凝原子的杂质效应。

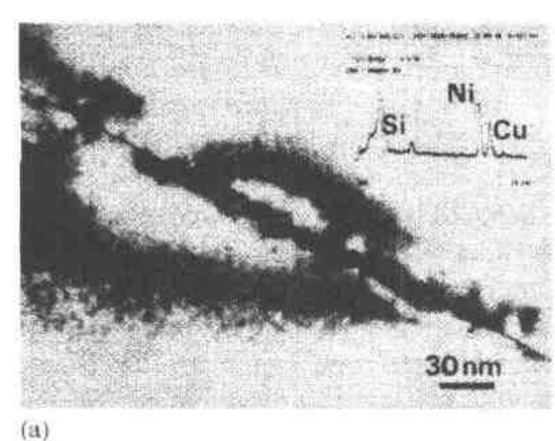
• p. 363 •

电特性的非常复杂的行为和退火温度表明杂质起很大的作用。就象 Broniatowski (1989)在 Si/Cu 情形下所表明的那样,杂质将引入一个新的陷阱,目前以上的任何模型都不能恰当地描述这种陷阱。由于陷阱的特性和它们的能量远远没有很好地建立起来,所以在解释 GBs 的电特性和态密度方面需要一定程度的小心。

7.4.4.4 硅和锗的晶界的发射和俘获特性

电子束或光束诱导电流(EBIC 或 LBIC)的技术已得到结构和电活性间的关联的重要结果(Sharko 等,1982;Buis 等,1980)。空间分辨使我们能区分不同的 Gbs 或研究沿相同 GB 处信号的发生。遗憾的是,电测量的空间分辨率比透射电镜图像大几个量级而且在绝大多数情形下,GB 中特别缺陷的关联不是唯一的。

另一方面,Dianteill 和 Rocher(1982)表明依赖于 $\Sigma=9$GB 面,电子激活性对于一个任何方位角对称的(112)孪晶面上从无到一个很高的值之间变化。在硅双晶的(510)$\Sigma=3$ 和(710)$\Sigma=25$ 上,Ihlal 和 Nouet(1989)在"生成态"样品中测量到一个完全不激活性。在 750 和 950℃间退火后,这个不激活性变成一个强均匀的或点状的 EBIC 反差。Maurice 和 Colliex(1989)在硅中的一个(710)$\Sigma=25$GB 上(图 7 17)观察到这一现象,同时也在凝聚的或非凝聚的孪晶上观察到这一现象(图 7-18)。铜的凝聚和镍的沉淀是这种电激活性的源,而且杂质分凝本身也依赖于 GBs 的缺陷含量。比如,在反对称平而



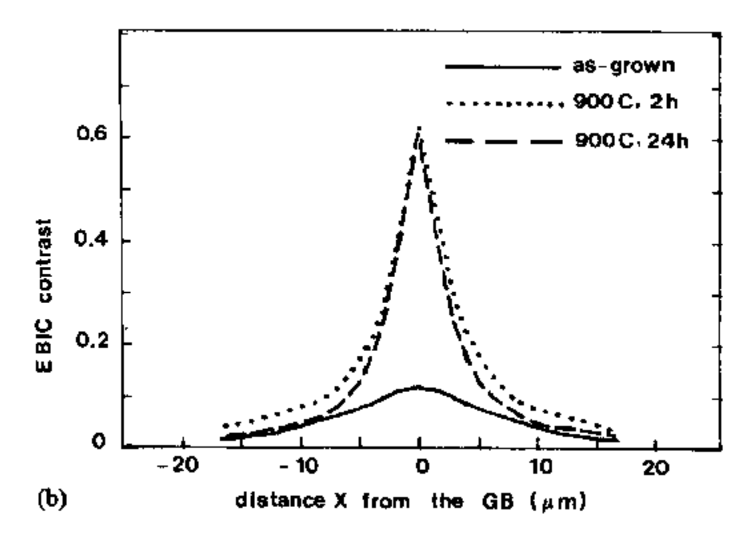
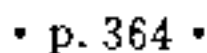
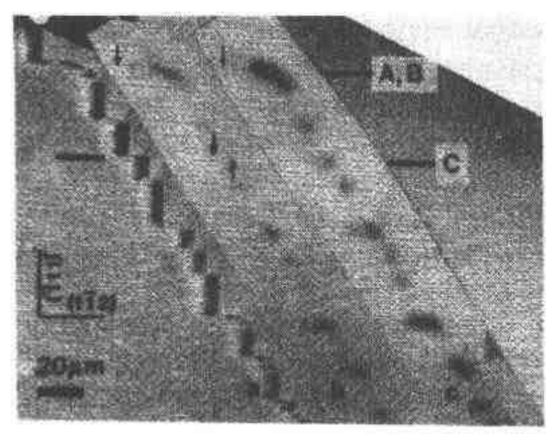


图 7-17 (a)CZ 硅中"生成态"和退火样品在(710)$\Sigma=25$ 的 EBIC 对比。插图中 EDX 谱表明了铜和镍的存在,退火使反差增大是由于像(b)中所示的金属杂质的沉淀所致(摘自 Maurice 和 Colliex,1989)

上,或当从一个孪晶方向的位错角增大时,复合会更大。


• p. 364 •



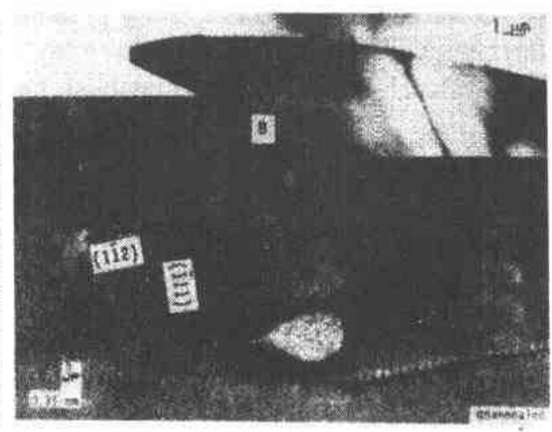


图 7-18　左图:硅中被分成小断层的 GB$\Sigma=3$ 的扫描电子图像。a. 二次电子,b. "生成态"样品中的 EBIC,c. 同样的区域 900℃ 退火后的 EBIC。注意激活区通常在弯曲部分和(112)非凝聚部分的右侧出现。右图:退火前以上样品的区域 B 的一部分的透射电子图像(摘自 Maurice,1990)

相似地,Martinuzzi(1989)应用 LBIC 研究了多晶材料。他们发现(111)$\Sigma=3$ 孪晶是不激活的,除非它包含附加位错。他还观察到退火后 $\Sigma=13$ 是很活跃的。但沿同一个 GB 表现出强烈的不均匀性。在更一般的 GBs 中(多晶材料),在"生成态"样品中已表现出电激活性。虽然不均匀,但在高达 500℃ 数小时退火后,均匀性显著提高了。

最后,一些作者(Maurice 和 Colliex,1989;Broniatowski,1989)已经注意到冷却率效应。在高冷却率下激活性的增强远比低冷却率下大,这进一步表明某些分凝杂质的电激活性的重要性。

7.4.5　界面电子激活的内因和外因

GB 的电激活性的根源已成为一个长时间争论不休的问题。它可能被认为是 i)GB 结构的内在本质(畸变带和(或)非重构键),或 ii)附加的缺陷,比如位错或点缺陷或 iii)分凝杂质。如果第一个假设是对的,以下结果有必要跟着产生:

i) 在有确定的几何形状的完整孪晶间界中,就会出现没有深能级的,用 HREM 已很好建立起来的结构。键计算表明它本身没有电激活性。

ii) 热过程,也就是随后的热退火将不会改变 GB 的内在的效应。如果有任何改变,最大的可能性是由于在不稳定条件的退火所引起的电激活性的下降。

iii) 沿着给定的 GB(比如双晶),电激活性应该是均匀的。

已被报道而且在表 7-2 中概括出的实验结果明确表示以上的所有条件都是不妥当的。

• p. 365 •

(111) $\Sigma=3$ 和(112)$\Sigma=9$ 没有任何电激活性,就像在 i)中预言的一样。不过,(510)$\Sigma=13$ 或(013)$\Sigma=5$ 和(710)$\Sigma=25$ 在"生成态"样品中显示出激活性。此外这些 GBs 大多数可通过退火使它们的电激活性提高,而且,强烈的不均匀性是这些很活跃的 GBs 的主要特征。最近报道的关于 GBs 的空间分辨的研究结果都支持内在源作为电激活性主要部

表 7-2 晶界的电激活性与结构的直接关联

Σ value	Reference	Method	Material type	Electrical activity	Effect of annealing at T(℃) on electrical activity	Additional defects obsevations
Si(111)=3	C. S. A. 1982	EBIC	polycrystal	no	none	active dislocations
Si(111)=3	S. G. T. 1982	EBIC		no	none	
Si(111)=3	M. C. 1989	EBIC	polycrystal	no	none	
Ge(111)=3	M. 1989	LBIC	poly cast ingot	no	none	
Ge(111)=3	B. B. 1982	DLTS	bicrystal	no	none	active secondary dislocations
Si(112)=3	B. O. S. 1986	EBIC	polycrystal	no	none	
Si(112)=3	M. C. 1989	EBIC	polycrystal	no		
Si(122)=9	D. R. 1982	EBIC	bicrystal	no	?	
Ge(122)=9	B. B. 1982	DLTS	bicrystal	no	?	
Ge random plane=9	B. B. 1982	EBIC	bicrystal	yes	?	
Si(122)=9	M. 1989	LBIC	bicrystal	no	poorly active at 750℃ very active at 900℃	
Si(510)=13	I. N. 1989	LBIC	bicrystal	low activity	active at 750℃	precipitates
Si(510)=13	M. 1989	LBIC	bicrystal	low activity	very active at 900℃	strong inhomogeneity
Si(013)=5	M. C. 1989	EBIC	bicrystal	yes, low	active at 900℃	secondary dislocations
Ge(710)=25	P. H. 1989	conductance admittance spectrum	bicrystal (zone refined)	yes, 0.35 eV	active at 730℃ (continuous spectrum in the gap)	
Si(710)=25	I. N. 1989	EBIC	bicrystal	no	active at 450℃	
Si(710)=25	B. 1987/89	DLTS	bicrystal	yes	active after quench	copper precipitation
Small angle =3.5Ge	B. B. 1982	DLTS	polycrystal	yes	?	

B.: Broniatowski　　C. S. A.: Cunningham et al.　　M. C.: Maurice and Colliex
B. B.: Broniatowski and Bourgoin　　D. R.: Dianteil and Rocher　　I. N.: Ihlan and Nouet
B. O. S.: Buis et al.　　M.: Martinuzzi　　P. H.: Petermann and Haasen

分的根源。

• p. 366 •

然而产生这样的问题，外在的缺陷是什么类型？作为第一个假设，可认为是附加的位错或缺陷。由于几个观察似乎支持这一假设。例如在(111)Σ=3 中附加的位错对激活这种孪晶有用。不过，大多数二次位错芯可能有一个重构的结构(例如参阅由 Bourret 和 Bacmann，1985 和 1988 提出的模型)。因此如果位错在电激活性源的位置上，它将来自重构中的缺陷或沿这个位错线的点缺陷或凹凸。正规测得的 10^{11}的态密度与这个说明是相容的。

这就是说，均匀的点缺陷不适合用来说明退火行为，尤其是，它们的作用在热退火后迅速被杂质分凝所支配。在双晶中尤其如此，双晶中，表面和 GB 面总是快速扩散杂质唯

一有效的陷阱。应该指出的是杂质的复合也是可能的。以下方案(Cerofolini 和 Maeda，1989)对通过氧沉淀物作为金属杂质的吸收负责的。我们用以下方式通过两个步骤来描述其过程：

——GB 二次位错或外在位错，在它们的弹性场中吸收填隙式的氧。最活跃的位错将是那些有最大切分量的位错。

——在特别电活性的 GB 表面，富氧区吸引金属杂质而给出富金属粒子。

氧的吸收通常在 650 和 900℃间是最佳的，这个温度范围内 GB 很活跃。因此，最活跃的 GB 将是那些包含最大数量位错或与位错相关的小断层($\Sigma=3$ 相关和不相干的横断)。即使 Petermann(1988)在"生成态"FZ 锗双晶中观察到的激活性也可用杂质很好地说明。10^{12}态对应着 GB 面上 0.1ppb 金属杂质的分凝。

有关 GBs 几年实验和理论的工作所得出的结论对 GBs 本身不是电激活的这一结论似乎很失望，不过最近建立起来的与杂质分凝的明确联系开辟了新的实验领域。为研究 GB 而发展起来的各种电子技术目前已成为十分有力的工具，具有高灵敏度的每一种技术都有助于理解沉淀现象。显然这个领域仍然可深入下去而且在将来会有很大的发展。

7.5 半导体界面的机械特性

7.5.1 引言

金属、合金和陶瓷等多晶材料的形变已取得广泛初步的研究。我们的目的是要了解处在不同的温度和应力下材料的行为，以便达到特定的性质。晶界(GBs)的作用很长时间得到强调。GBs 被认为是晶体滑动的势垒，结果使材料变硬；依赖场应力的晶粒的尺寸引起大量的研究。在高温下，GBs 的行为通过沿交界面的扩散得到说明，而且高温形变后多晶材料的再结晶和超可塑性可看作是晶粒和 GB 中杂质输运的结果。在 GB 脆变中杂质分凝的作用也是一个广泛了解的现象，而且在多晶和双晶方面引起大量的研究。详细阐明的理论模型用来解释不同杂质对 GB 脆变的可变的影响。虽然有关 GBs 对材料机械性质作用的文献通常涉及金属或陶瓷材料，但它经常是探索半导体情况的一个良好的开端。1972 年，Hirth 给出了关于 GBs 对金属材料机械性质方面影响的评论文章。1988 年，Watanable 引入了 GB 设计的概念，他强调了多晶材料的 GB 特征分布的作用以及它与体特性和内在的 GB 特性的联系。

• p. 367 •

在半导体材料情况下，比如多晶硅棒形成过程中也产生 GB 机械性质问题。多晶硅棒是用作低阻导线或适当掺杂的绝缘材料。性能强烈的依赖于材料的稳定性，也就是说依赖于诱导的缺陷，密度，迁移率和各种或多或少可用的缺陷间的相互作用。掺杂的杂质是可用的缺陷，它们的空间分布当在没有受到可动位错或迁移 GBs 的扰动过程必须继续保持。而且，大规模集成导致与材料弹性相关的特殊的问题。通常情况下，它会诱导局部引力，这些引力通过位错的发射被释放，这些位错的分布在进一步的处理下会引伸，而且，在高温下当再结晶发生，迁移 GBs 扫除和吸收了位错，同时晶粒尺寸增加了。这些结构的变化可能诱导意外的特性，所以必须要了解它而且可能的话，要使它受到控制。

在这种实验中现在有几种技术是可用的，如同步加速器 X 射线形貌术，电子显微镜以及用传统的和高分辨率电子显微镜算后实验，因而，对 GB 形变的理解得到阐明，而且现在对早期有关形变所诱导的位错与 GB 间相互作用的机制也作了较好的鉴定。

7.5.2 位错与晶界的相互作用

在施加压力或内应力下，在适当的温度下，晶体内产生了位错然后在晶体内移动。由此它们与在其路径上的所有缺陷发生作用，尤其是与晶界发生作用。

位错路径上 GB 的存在通常阻塞滑移，位错积聚形成在 GB 附加。当两个滑移体系被激发后，在一个体系上的位错可以在 GB 上停止下来，然后可能被第二个滑移系统拦截而导致琐定。结果在 GB 上，位错的交叉滑动极有可能。就像 George 等讨论的那样(1989)，GB 周围是一个形变先驱态，而且，HREM 表明 GB 附近是一个停止位错和由形变产生的点缺陷之间强相互作用的优先区(Thibault-Desseaux 等，1989)。Smith(1982)给出了发生在 GB 上各阶段控制的一个好的概括。

在堆积顶部应力释放的两个主要机制可能是 i)GB 中的位错的进入和解离或 ii)它们的输运穿过 GB。反应发生时必须遵守两个守恒定律，第一，伯格斯矢量不变；第二，与 GBD 相关的小断层高度不变。

· p. 368 ·

7.5.2.1 位错吸收

已知形变产生的位错被 GBs 停止和吸收。因此，在完全吸收情形下，其规则如下：

$$(\boldsymbol{b}_0, \boldsymbol{h}_0) = \sum_i (\boldsymbol{b}_i, h_i)$$

其中 i 涉及到进来的位错分解成的第 i 个 GBD。进来的位错的入口就象一个产生球面的小断层的总体，小断层的高度 $\boldsymbol{h}_0$ 是半伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}_0$ 在 GB 法向上的投影(习惯上，参考面是中等的 GB 面，参考 7.2.3.2 节)。

此外，必须牢记与给定的 GBD 伯格斯矢量相关的小断层的高度只能取由 DSC 晶格几何学所确定的恰当的限制值。这一实验确定值在 7.2.3.2 节中有所说明。与小断层相关的 DSC 位错的出现影响了进来位错的分解。Forwood 和 Clarebrough(1981)预言，没有小断层的非原始 DSC 位错在对称倾斜 GBs 中是稳定的，尽管不利的 b^2 准则。

在相对低 Σ 值的 GBs 中，这种规则的应用是简单的。事实上，这个规则几何上是必须的，但在多晶材料中就没有这么简捷了，因为多晶中的 GBs 实验上很难描述。TEM 观察到的位错的对比消灭实验证据提醒 Gleiter(1977)，即在一般 GBs 的情况下，外部位错的核心伸展到具有无限小的伯格斯矢量的位错中。不过，Pond 和 Smith(1979)和 Dingley 和 Pond(1979)指出位错能进入重合和非重合 GBs 中，在 GBs 中他们分裂成属于最近的 DSC 晶格的组元。Bollmann 等(1972)用传统的 TEM 首次从实验上证实了在金属 GB 中 DSC 位错中吸收和分解的规律。之后 Elkajbaji 和 Thibault-Desseaux(1988)，和 Shroztky 等(1987)用 HREM 分别在 Si 和 Ge 双晶中也证实了这一规律。被观察的 GBs 比较恰当地被限定，它们的 Σ 值等于或小于 51，即使对如此高的 Σ 值。也有可能探测到个别的具有局部核心的 GBDs，而不像在 Gleiter 模型那样。

吸收规则假想位错将GB集结成为一个总体。不过，形变诱导的位错1/2⟨011⟩已知在被一个内在层错分开的两个Shockley部分位错1/6⟨112⟩处分解了。因此产生这样的问题，在入口处怎样去克服部分之间排斥的相互作用(King和Chen，1984)。这点在$\Sigma=9$Si倾斜双晶形变的简单情形下得到阐明(Thibault等，1989)。现在已弄清楚引导部分的引力释放是通过滑移GBDs进入交界面的分解和发射所致，结果导致GB的一大块的滑动。另一方面，由于GBDs中引导部分和拖曳部分完全集成和分解，进来的位错通常需要GBDs同时发生的滑动和攀迁。图7-19示出了硅中(122)⟨011⟩$\Sigma=9$GB内分解成60°位错$a/2$⟨101⟩的集成。在这种情形下，被分解的引导部分首先靠滑动进入GB中，一个滑动DSC位错b_g在间界中被逐出。在拖曳部分进入后，残余的位错通过攀迁(和滑动)进入两个在图中称作b_c和b_{30}^{1}的DSC位错而被分解。这种现象已经在$0.5T_m$温度时所进行的实验中观察到，而且，在攀迁可能出现的温度下，即使在交界面上两个晶粒公共的位错也可能通过攀迁分解而被停止下来。

• p. 369 •

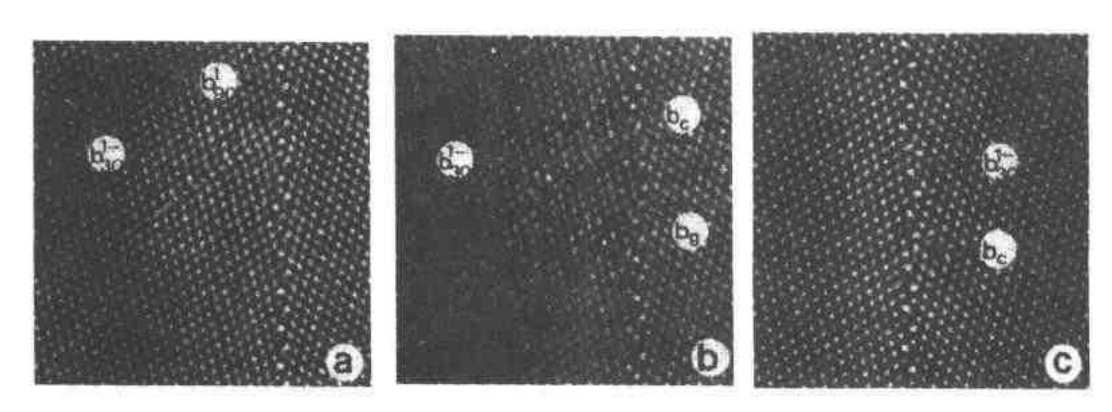


图7-19 (a)在Si中(122)[011]$\Sigma=9$倾斜GB中一个60°分解的体缺陷的入口；(b)示出了在两个GB缺陷中引导的部分分解。三个DSC造成最终的分解：$b_g=a/18[411]$是GB面中的滑动，$b_c=a/9[122]$是固着的，b_{30}^{1}是滑动的和固着的且伴有螺旋组分；(c)示出了b_c和b_{30}^{1}，沿[011]方向键的重构与体内的重构一致(HREM图像摘自Elkajbaji和Thibault-Desseaux，1988)

在高的各相异性的GBs情况时，必须考虑镜像应力。镜像应力能使基体位错从交界面上被吸引或被排斥。这有助于将位错钉扎在GB或是促进间界附近中的交叉滑移(Khalfallah等，1990)。必须指出的是起源于进入入口的DSC位错核心不必要很好的重构。图7-19表明在30°和90°的部分中分离的60°的位错通过入口分解进入三个DSC位错中一个$\Sigma=9$⟨011⟩倾斜GB中，b_{30}^{1}产生螺旋组分。GBD芯的结构远不同于体位错芯，并且可用SU模型来描述，这个SU模型就像体内使用5，6和7原子环一样。特别的一点是这个与b_c位错相似的SU是TSU。沿着GBD线的键重构的问题相似于那些发生在体内的问题(Thibault-Desseaux和Putaux，1989)。

7.5.2.2 穿过晶界的位错传送

位错从一个晶粒直接传送到相邻晶粒的情况下所用的规则可以表达成：

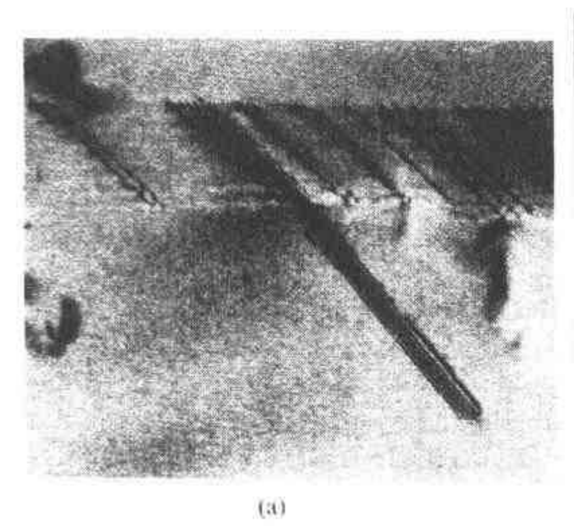
$$(\boldsymbol{b}_{\mathrm{I}}, h_{\mathrm{I}}) = (\boldsymbol{b}_{\mathrm{I}}, h_{\mathrm{I}}) + (\boldsymbol{b}_{\mathrm{gb}}, h_{\mathrm{gb}})$$

• p. 370 •

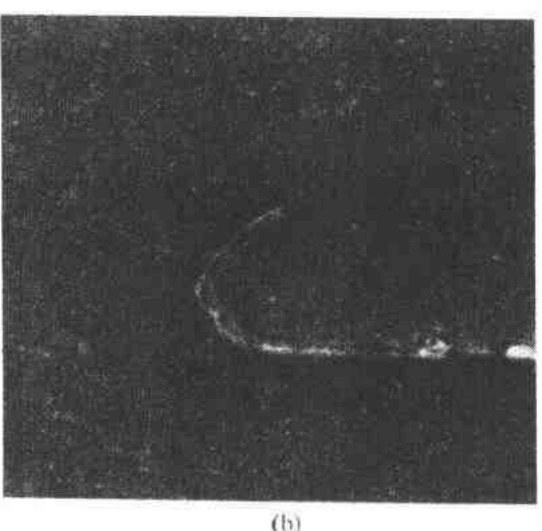
位错传送后如果没有留下任何残余的 GB 位错，也就是说 b_g 等于零时位错的传送很容易发生，否则能量平衡就可能不利了。此外，进来的位错线通常必须旋转为了要在第二个晶粒中得到一个合适的滑移面。这个过程包括攀迁进入间界以及它是被限制的扩散。Forwood 和 Clarebrough(1981)提供了一个直接穿过 GB(在不锈钢中)的证据，这个 GB 包含一根在两个晶粒的滑移面的公共线。在这种情形下，穿过间界的流入是守恒的，而且只受到留在交界面上的残余物的限制。现场 1MeV 和 X 射线同步加速器形貌图示出了大量的直接位错，这些穿越发生在适当限定的锗倾斜双晶的两个晶粒中，这些双晶的倾斜轴处在两个晶粒中具有滑移面的晶带中(Jacques 等，1987；Baillin 等，1987)。这个过程由于 GB 残余的缺乏面可能发生。用同样的方法，Martinez-Hernandez 等(1986)表明，与 $\Sigma=9$ 情形相反，因为 $\Sigma=25$ 情形下没有任何滑移系统为两个晶粒所共有，所以对于 $\langle 001\rangle\Sigma=25$，位错穿过 *GB* 的传送比 $\langle 011\rangle\Sigma=9$ 情形下的传送困难得多。不过，最近在 Ge 双晶 1MeV 现场实验中观察到一个属于非公共滑移系统位错穿过间界的迁移(Baillin 等，1990)。然面，在几个位错进入和分解后，要去确定是否这是直接发生还是间接发生这一点是很困难的。对于从一个与堆积相对应的冲击点发送位错所作的观察支持了一个间接过程，这是因为大量的位错聚积在同一个区域。

7.5.2.3 相当于位错源的晶界

在多晶材料的形变过程中，GBs 是体位错和 GBDs 主要的源，但是位错源的本质仍然远远不够清楚。不过，由于它严重地影响材料后来的进展，因此，尝试更好的理解这过程是至关重要的。



(a)



(b)

图 7-20 GB 的位错发送。TEM 显示了 Ge 中 $\Sigma=9$GB 内一对相同 Shockley 的发送。在$(\bar{1}11)$晶粒 I 中具有 $b=a/2[110]$的 4 位错的积聚。靠着 GB 而形成弱束显微图出示了这两部分。条纹间的反差起源于一个外在的层错，每一部分拖曳它自身的内在的层错(摘自 Beorge 等，1989；标记是 1μm)

• p. 371 •

在一个完整重合位置上位错从 GB 直接发送似乎在能量上是禁止的。不过，在已包含缺陷的 GB 情形下，这个现像却更有困难发生。两种位错的 GB 可以从 GB 发送到基体中，

第一种是完整晶格位错，主要是 Baillin 等(1990)讨论的 1/2〈110〉位错。第二种位错是部分晶格 1/6〈112〉，这个位错通过层错与间界相联(图 7-20)。传统的 TEM 和 TREM (George 等，1989)也揭示了第二个机制。必须注意的是传统的 TEM 指出外在层错的形成实际上是非相邻(111)平面上 GB 产生的独特的内在层错的叠加(HREM 结果)。当它们与 GB 很靠近时会导致复杂的构型，这些将会使材料局部变硬而且会由于高密度缺陷出现而严重影响材料对化学或热约束的响应。因此，位错从 GB 的发送也许能由已存在于交界面上的 GB 缺陷来确定。

7.5.2.4 晶界的位错运动

就像在体内晶格位错能移动一样，GBDs 也能沿间界运动，也就是说它们通过滑移和攀迁运动。具有平行于 GB 面的伯格斯矢量的 GBDs 靠攀迁而运动。如果 GBD 与小断层相关，那么 GB 就像 GBD 沿着交界面移动那样进行横向迁移。如果 GBD 的伯格斯矢量有一个平行于交界面的分量，那么 GBD 的运动导致 GB 滑动。

当 GBD 沿 GB 面运动时，它将与所有的 GB 缺陷，比如二次位错，小断层或沉淀物相互作用。所有这些障碍都是 GB 晶格位错进入和分解的一部分。这样能导致 GBD 积聚，这些积聚的 GBD 本身又能留下起源于晶格和 GB 残余的应力。就像 Hirth(1972)提到的那样，如果阻力很小，GB 可以达到完全的恢复。GBDs 自由的重排以便给出没有长程应力的新的 GB 结构。这点已通过 HREM 观察得到证实(Putaux 和 Thibault，1990)，详细见 7.5.3.2。

7.5.3 物理结果

7.5.3.1 晶界迁移

众所周知，GB 的迁移决定了晶粒大小以及杂质的再分布。从这种意义上说，它在材料的总的性质方面起着重要的作用，而且在金属和陶瓷方面得到广泛的研究。在半导体器件方面，GBs 的出现和它们的迁移率可能导致意想不到的结果，这种结果即使没有很好地理解也必须知道。

至少在牛顿范围内唯象方程给出的 GB 的速度是

$$v = Mf$$

其中，M 是 GB 的迁移率，f 是驱动力。迁移率受大范围内的内在的或外在的障碍物的控制，而且它通常依赖于温度。驱动力可以是外部所加的力或者是起源于两个晶粒的自由能的不同所产生的内部的驱动力。

穿过 GB 的扩散是说明 GB 迁移性的热激活过程之一。杂质含量影响 GB 的速度，其速度表现出作为驱动力的函数的非线性行为；在高速情形下，杂质不再有效(参考 Bauer 的评述文章，1982)。

扩散诱导的晶界迁移(DIGM)是在体扩散很慢的温度下的某些系统中观察到的一个现象。溶质原子扩散到体内或从体内经过 GB 在 GB 路径后面分别形成一个合金区域或一个非合金区域。现已提出两种不同的机制。Hillert 和 Purdy(1978)引用 GBD 攀迁。在

第一种情形，化学势梯度将引起一个非对称应变，这种应变将通过GB迁移而消除，在GB后面留下一个合金区域。在第二种情形，GB将通过与小断层相关的GBDs的运动而迁移；攀迁驱动力来源于点缺陷的过饱和，由于沿GB没有溶质和(或)溶剂的净通量，这些点缺陷起源于GB的Kirkendall作用。第一个模型基于两个连续的相邻的晶粒的各向异性的响应。而在第二个模型中作了说明GB结构的尝试。

从Ni-Cu耦中的DIGM的TEM观察，Liu等(1988)支持内聚应变模型(Hillier和Purdy，1978)。在初始GB位置上的位错壁补偿了基体与合金区之间的失配，而且在向前和向后两个方向上GB的运动不能用位错攀迁模型来说明。Vaudin等(1988)应用在MgO中通过NiO沿界面的扩散得到的GB的迁移的强有力的证据支持以上的观点。

在一系列对称的倾斜GBs中Chen和King(1988)研究了作为旋转角函数的DIGM，而且King和Dixit(1990)研究了非线性对称情形的DIGM。对于对称或非对称情形，GBs对DIGM的响应是很不一样的。作者指出，如果认为凝聚力提供了驱动力，那么表面上矛盾的结果就可以得到说明，其实GBD的攀迁是迁移机制之一(只在某些情形下发生)，也可有其它机制，比如发生原子穿过交界面的重排。

在多晶半导体加工过程中，即使相对于金属情形下共价材料中的扩散和迁移过程很慢，也必须考虑以上考虑过的问题。Smith和Grovernor(1986)观察到了掺杂的Si和Ge薄膜中间界迁移率的加强，即使在高温下。

· p. 373 ·

实际上，GB能在一个施加应力或一个微分化学势的作用下迁移。发生的机制可能有两种类型，即i)GB初始位错集体的局部的运动或垂直于GB面的单纯小断层的伸展；这可以看作是在单纯小断层运动情况下或在初始位错作横向滑移情形下穿过间界的局部原子的重排，或ii)单个GBDs(与一个GB小断层相关)的位移沿交界面越过很长距离。两种机制都需要依赖于伯格斯矢量或更精确地依赖于包含在过程中伯格斯矢量的合成矢量的滑移和(或)攀迁。另一方面，GBDs的局部的和集体的滑移导致高能量GB构型，然而，另一方面GBD越过大距离的攀迁需要高扩散条件。

最近在现场加热实验中用HREM观察到在GB上原子的局部重排所导致的单纯GB小断层的迁移(Ichinose和Ishida，1990)。作者能够观察到在硅中(112)$\Sigma=3$GB中的(111)$\Sigma=3$小平面的迁移以及后来结构的变化。他们表明通过原子的局部的重排，小平面沿垂直于(111)面迁移过几个CSL单胞大小。这种机制避免了一个晶粒对于另一个晶粒的刚体平移，这可能起源于(111)面上$a/6$(112)GBD的滑移。不过，迁移的GB部分是与(112)小平面连接起来的$\Sigma=3$GB的(111)小平面，这提供了可能对迁移机制施加影响的限制条件。

7.5.3.2 晶界结构和空穴的恢复

如果在一个GB中外在位错的数目增大，长程力也增大。就像Valied等提醒的那样，由GB运动，由GBDs消除和由它们分解成更小的GBDs，以及由于晶格位错的排斥或晶格位错吸收以发生GB的完全恢复这是为了要获得一个没有长程应力的新的平衡构型。恢复中可能伴有晶粒中子晶界。

Bacmann 等(1982a)宏观上观察到由于两个相邻晶粒的旋转导致的 Ge 双晶的恢复。此外,HREM 可以用来着手研究(112)$\Sigma=9$ 硅倾斜双晶在形变时原子结构的演变(Putaux 和 Thibault,1990)。在加压实验中,发现原始的旋转角从 38.94°至大约 56°变化。诱导位错的形变的积累以及它们在间界内的分解必定引导不同 Σ 值的 GBs 共享同一个(011)中间面,比如(599)$\Sigma=187(\Theta=42.9°)$,(233)$\Sigma=11(\Theta=50.5°)$和(344)$\Sigma=41(\Theta=55.9°)$,所有这些结构都已得到清楚的鉴定,而且晶粒中子晶界的形成也清楚的观察到。子晶界与大角间界间的连接点将大角间界划分成具有不同结构的两部分,这两种结构对应着两个稍微不同的旋转角(Thibault-Desseaux 等,1989)。在 7.2.3 节中称作 T 的特殊结构单元的积累和均匀的再分布完成了低应变,之后发生的 GB 结构的恢复,T 与 $\Sigma=9$ 初始的 DSC 位错 $a/9[122]$相关联。不过,在高应变后,恢复导致包含新结构单元的更复杂结构的形成。

• p. 374 •

就像 7.5.2.1 节提到的那样,高温下,滑移输出穿过 GB 是不太可能的,而且大多数晶格位错被陷在 GB 中,在那里它们分解成更小的位错而降低了能量。这些 GBDs 沿交界面由滑动和攀迁而能容易地运动。就像在晶体中那样,它们能在 GBs 间的三重结上或沉淀上的交界而中形成积聚,而且这样促进了成穴的条件。Lim(1987,1988)对高温发生 GB 成穴的相关问题提出了一个很好的评述。

7.5.4 形变模型化

就像前面的一节观察到的那样,形变机制在晶粒或在 GB 中产生复杂的构型很可能的。模型化是一种实际的工具,这种工具有助于对应力下材料的演变有更好的理解和更准确的预言。Kubin 和 Canova(1989)首次尝试建立位错微结构模型,它能计算 3-D 位错分布以及给定应力场下的演变。这种模型应用于多晶情况会打开更好预言其机械性质的通道。

7.6 结 论

在半导体中的晶界是 2-D 缺陷,这种缺陷通过对外在和内在约束因素的响应会严重影响材料的全部性质。不过,它们不是材料中存在的唯有的缺陷。因而,如果外部条件改变了,在不同类型缺陷之间的这种强相互作用可能导致材料性质大的变化。器件设计的最终目的将是在控制下保持这些相互作用,但这意味着首先需要对它的结构和机制有完整的了解。

就象本章表明的那样,目前几何描述已很好地建立起来了,而且这种描述对相应能量描述提供了强有力的支持。不过,虽然这些描述是强大的理论工具,但它们只能描述小原子团的 GB 原子和电子的结构,迄今为止,它们在预言简单 GBs 的结构多重性和更一般 GBs 的结构方面失败了。

原子的 GB 结构在 GBs 具有低指数倾斜轴的有利情形下能学实验上得到了解决。大多数研究过的 GB 结构与完全重构键结构相容,而且还发现 GB 倾斜的结构遵循同一的

约束。迄今为止，更一般的GB原子结构的测定还没有完成，尽管存在着一些研究方法如STM或FIM，这些方法能够提供化学特性描述，但这些方法还没有得到广泛的应用。

有关GB与其它缺陷，比如点缺陷，杂质或位错的相互作用方面情况，我们知道的还远远不够。此外，纳米量级的机制与宏观上性质之间的关联也没有得到清楚的解答。

不过，最主要的一点是GBs电激活真正不是起源于GB本身，而是来源于GB中的杂质，这些杂质被GBDs的应力场所吸收。实际上，除了某些只是在特定的限制条件(比如一个没有任何应力场的双晶)处在最低能量位置的低能GBs以外，GBs的大多数包含线缺陷或吸收线缺陷。发生在GB上缺陷间(在交界面或在其附近)复杂的反应或多或少可能包含长程应力场，这种应力场对材料的性质会产生影响。

7.7 参 考 文 献

D'Anterroches, C., Bourret, A. (1984), *Phil. Mag. A49*, 783.

Aucouturier, M., Broniatowski, A., Chari, A., Maurice, J. L. (1989), in: *Polycrystalline Semiconductors: Grain Boundaries and Interfaces:* Möller, H. J., Strunk, H. P., Werner, J. H. (Eds.). Berlin: Springer-Verlag, pp. 64–76.

Bacmann, J. J. (1987), *Jour. de Phys. C6-43*, 93–102.

Bacmann, J. J., Silvestre, G., Petit, M., Bollmann, W. (1981), *Phil. Mag. 43*, 189.

Bacmann, J. J., Gay, M. O., de Tournemine, R. (1982 a), *Scripta Met. 16*, 353.

Bacmann, J. J., Papon, A. M., Petit, M. (1982 b), *J. de Phys. C1-43*, 15.

Bacmann, J. J., Papon, A. M., Petit, M., Sylvestre, G. (1985), *Phil. Mag. A51*, 697.

Baillin. X., Pelissier, J., Bacmann, J. J., Jacques, A., George, A. (1987), *Phil. Mag. A55*, 143.

Baillin, X., Pelissier, J., Jacques, A., George, A. (1990), *Phil. Mag. A61*, 329.

Balluffi, R. W., Bristowe, P. D. (1984), *Surf. Sci. 144*, 28.

Balluffi, R. W., Cahn, J. W. (1981), *Acta Met. 29*, 493.

Balluffi, R. W., Komen, Y., Schober, T. (1972), *Surf. Sci. 31*, 68.

Bauer, C. H. (1982), *Jour. de Phys. C6-43*, 187.

Bilby, B., Bullough, R., Smith, E. (1955), *Proc. Roy. Soc. London A231*, 263.

Bishop, G. H., Chalmers, B. (1968), *Scripta Met. 2*, 133.

Blatter, G., Greuter, F. (1986), *Phys. Rev. B33*, 3952; *Phys. Rev. B34*, 8555.

Bleris, G., Antaunopoulos, J., Karakostas, Th., Delavignette, P. (1981), *Phys. Stat. Sol. A67*, 249.

Bleris, G., Nouet, G., Hagège, S., Delavigette, P. (1982), *Acta Cryst. A38*, 550.

Bollmann, W. (1970), *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*, Berlin: Springer.

Bollmann, W. (Ed.) (1982), *Crystal Lattices, Interfaces, Matrices*. Genève.

Bollmann, W., Michaut, B., Sainfort, G. (1972), *Phys. Stat. Sol. a13*, 637.

Bourret, A. (1990), *Jour. de Phys. C1-51*, 1.

Bourret, A., Bacmann, J. J. (1985), *Inst. Phys. Conf. Ser. 78*, 337.

Bourret, A., Bacmann, J. J. (1986), *Grain Boundary Structure and Related Phenomena – JIMIS-4*. Trans. of the Japan. Inst. of Metals 27, pp. 125–134.

Bourret, A., Bacmann, J. J. (1987), *Rev. Phys. Appl. 22*, 563.

Bourret, A., Desseaux, J. (1979 a), *Phil. Mag. 39*, 405.

Bourret, A., Desseaux, J. (1979 b), *Phil. Mag. 39*, 419.

Bourret, A., Rouvière, J. L. (1989), in: *Polycrystalline Semiconductors: Grain Boundaries and Interfaces:* Möller, H. J., Strunk, H. P., Werner, J. H. (Eds.). Berlin: Springer Verlag, pp. 8–18.

Bourret, A., Billard, J. L., Petit, M. (1985), *Inst. Conf. Series 76*, 23.

Bourret, A., Rouvière, J. L., Spendeler, J. (1988), *Phys. Stat. Sol. a107*, 481.

Brandon, D. G. (1966), *Acta Metall. 14*, 1479.

Brandon, D. G., Ralph, B., Ranganathan, S., Wald, M. S. (1964), *Acta Met. 12*, 812.

Broniatowski, A. (1987), *Phys. Rev. B36*, 5895.

Broniatowski, A. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 3074.

Broniatowski, A., Bourgoin, J. C. (1982), *Phys. Rev. Lett. 48*, 424.

Buis, A., Oei, Y. S., Schapink, F. W. (1980), in: *Grain Boundary Structure and Related Phenomena – JIMIS 4*. Trans. of the Japan Inst. of Metals. 27, pp. 221 228.

Carter, C. B., Föll, H. Ast, D. G., Sass, S. L. (1981), *Phil. Mag. A43*, 441.

Carter, C. B., Cho, N. H., Elgat, Z., Flechter, R., Wagner, D. K. (1985), *Inst. Phys. Conf. 76*, 221.

Cerofolini, G. F., Maeda, L. (1989), in: *Physical Chemistry of, in and on Silicon*. Berlin: Springer Verlag, pp. 81–92.

Chen, F. S., King, A. H. (1988), *Acta Met. 36*, 2827.

Cho, N. H., McKernan, S., Wagner, D. K., Carter, C. B. (1988), *Jour. de Phys. C5-45*, 245.

Christian, J. W. (1965), in: *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Pergamon Press, p. 322.

Cohen, M. H., Chou, M. Y., Economou, E. N., John, S., Soukoulis, C. M. (1988), *IBM J. Res. Develop. 22*, 82.

Cunningham, B., Strunk, H. P., Ast, D. G. (1982), *Scripta Met. 16*, 349.

Déchamps, M., Dhalenne, G., Barbier, F. (1988), *Phil. Mag. A57*, 839.

Dhalenne, G., Déchamps, M., Revcolevski, A. (1983), *Adv. Ceram. 6*, 139.

Dianteill, C., Rocher, A. (1982), *J. de Phys. C1-43*, 75.

Dingley, D. J., Pond, R. C. (1979), *Acta Met. 27*, 667

DiVicenzo, D. P., Alerhand, O. L., Schlüter, M., Wilkins, J. W. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 1925.

Dodson, B. W. (1986), *Phys. Rev. B33*, 7361.

Donolato, C. (1983), *J. Appl. Phys. 54*, 1314.

Duffy, D. M., Tasker, P. W. (1984), *Phil. Mag. A50*, 143–154.

Duffy, D. M., Tasker, P. W. (1985), *J. de Physique C4-46*, 185.

Einzinger, R. (1987), *Ann. Rev. Mat. Sci. 17*, 299.

Elkajbaji, M., Thibault-Desseaux, J. (1988), *Phil. Mag. A58*, 325.

Fitzsimmons, M. R., Sass, S. L. (1989), *Acta Metal. 37*, 1009.

Föll, H., Ast, D. (1979), *Phil. Mag. A40*, 589.

Fontaine, C., Smith, D. A. (1982), *Grain Boundaries in Semiconductors*. MRS Vol. 5, pp. 39.

Forwood, C., Clarebrough, L. (1981), *Phil. Mag. A44*, 31.

Frank, F. C. (1950), *Report of the Symposium on the Plastic Deformation of Crystalline Solids*. Pitts-

burg: Carnegie Institute of Technology, pp. 150.
Friedel, C. (1926), *Leçons de Cristallographie*. Paris: Berger Levrault; and (1964) reprint of the 1926 edition, Paris: Blanchard.
Garg, A., Clark, W. A. (1988), *MRS 122*, 75.
George, A., Jacques, A., Baillin, X., Thibault-Desseaux, J., Putaux, J. L. (1989), *Inst. Phys. Conf. 104*, 349.
Gertsman, V. Yu., Nazarov, A., Romanov, A., Valiev, R., Vladimirov, V. (1989), *Phil. Mag. A 59*, 1113.
Gleiter, H. (1977), *Phil. Mag. 36*, 1109.
Goetzberger, A., Shockley, W. (1960), *J. Appl. Phys. 31*, 1821.
Grabski, M. W. (1985), *Jour. de Phys. C4-46*, 567.
Gratias, D., Portier, R. (1982), *Jour de Phys. C6-433*, 15.
Greuter, F., Blatter, G. (1989), in: *Polycrystalline Semiconductors: Grain Boundaries and Interfaces:* Möller, H. J., Strunk, H. P., Werner, J. H. (Eds.). Berlin: Springer Verlag, pp. 302–314.
Grimmer, H. (1989), *Acta Cryst. A 45*, 320.
Grimmer, H., Bonnet, R. (1990), Acta Cyst. *A 46*, 510.
Grimmer, H., Bollmann, W., Warrington, D. W. (1974), *Acta Cryst. A 30*, 197.
Grovernor, C. R. M. (1985), *J. Phys. C, Solid State Phys. 18*, 4079.
Hagège, S., Shindo, D., Hiraga, K., Kirabayashi, M. (1990), *J. de Phys. C1-51*, 167.
Hasson, G., Boos, Y., Herbeuval, I., Biscondi, M., Goux, C. (1972), *Surf. Sci. 31*, 115.
Heggie, M., Jones, R. (1983), *Inst. Phys. Conf. 67*, 45.
Hillert, M., Purdy, G. R. (1978), *Acta Met. 26*, 333.
Hirth, J. P. (1972), *Metallur. Trans. 3*, 3047.
Hirth, J. P., Lothe, J. (1968), *Theory of Dislocations*, McGraw-Hill, p. 671.
Holt, D. B. (1964), *J. Phys. Chem. Solids 25*, 1385.
Hornstra, J. (1959), *Physica 25*, 409.
Hornstra, J. (1960), *Physica 26*, 198.
Ichinose, H., Ishida, Y. (1990), *Jour. de Phys. C1-51*, 185.
Ichinose, H., Tajima, Y., Ishida, Y. (1986), Trans. Jap. Inst. Metals 27, 253.
Ihlal, A., Nouet, G. (1989), in: *Polycrystalline Semiconductors: Grain Boundaries and Interfaces:* Möller, H. J., Strunk, H. P., Werner, J. H. (Eds.). Berlin: Springer Verlag, pp. 77–82.
Jacques, A., George, A., Baillin, X., Bacmann, J. J. (1987), *Phil. Mag. A 55*, 165.
Kalonji, G., Cahn, J. (1982), *Jour. de Phys. C6-43*, 25.
Kanai, H., Imai, M., Takahashi, T. (1985), *J. Mat. Sci. 20*, 3957.
Karlson, L., Norden, H. (1988), *Acta Metall. 36*, 13.
Kazmerski, L. L. (1989), in: *Polycrystalline Semiconductors: Grain Boundaries and Interfaces:* Möller, H. J., Strunk, H. P., Werner, J. H. (Eds.). Berlin: Springer Verlag, pp. 96–107.
Keating, P. N. (1966), *Phys. Rev. 145*, 637.
Khalfallah, O., Condat, M., Priester, L. Kirchner, H. O. K. (1990), *Phil. Mag. A 61*, 291.
King, A. H., Dixit, G. (1990), in: *Intergranular and Interphase Boundaries in Materials, Jour. de Phys. C1-51*, pp. 545–550.
King, A. H., Chen, F. R. (1984), *Mat. Sci. Engi. 66*, 227.
King, A. H., Smith, D. A. (1980), *Acta Cryst. A 36*, 335.
Kohyama, M. (1987), *Phys. Stat. Sol. b 141*, 71.
Kohyama, M., Yamamoto, R., Doyama, M. (1986a), *Phys. Stat. Sol. b 136*, 31.
Kohyama, M., Yamamoto, R., Doyama, M. (1986b), *Phys. Stat. Sol. b 137*, 11.
Kohyama, M., Yamamoto, R., Doyama, M. (1986c), *Phys. Stat. Sol. b 138*, 387.
Kohyama, M., Yamamoto, R., Ebata, Y., Kinoshita, M. (1988), *J. Phys. C: Solid State Physics 21*, 3205; *J. Phys. C: Solid State Physics, L*, 695.
Krivanek, O., Isoda, S., Kobayashi, K. (1977), *Phil. Mag. 36*, 931.
Kröner, E. (1958), in: *Ergebnisse der Angewandten Mathematik, Vol. 5:* Collatz, L., Lösch, F. (Eds.). Berlin: Springer Verlag.
Kröner, E. (1981), in: *Physics of Defects:* Balian, R., Kléman, M., Poirier, J. P. (Eds.). North Holland, pp: 219–315.
Kubin, L., Canova, G. (1989), in: *Electron Microscopy in Plasticity and Fracture Research of Materials:* Messerschmidt, U., Appel, F., Heydenreich, J., Schmidt, V. (Eds.). Berlin: Akademie Verlag, pp. 23–32.
Labusch, R., Hess, J. (1989), in: *Point and Extended Defects in Semiconductors:* Benedek, G., Cavallini, A., Schröter, W. (Eds.). NATO ASI Series, B-202, p. 15.
Lancin, M., Thibault-Desseaux, J. (1988), *J. de Phys. C5-49*, 305.
Landwehr, G., Bagert, E., Uchida, S. (1985), *Solid State Electronics 28*, 171.
Lannoo, M., Bourgoin, J. (1981), *Point Defects in Semiconductors. Theoretical Aspects.* Berlin: Springer.
Laurent-Pinson, L., Nouet, G., Vicens, J. (1990), *Jour. de Phys. C1-51*, 221.
Lim, L. C. (1987), *Acta Met. 35*, 163–169.
Lim, L. C. (1988), *Interfacial Structure, Properties and Design, MRS 122*, 317.
Liu, D., Miller, W. A., Aust, K. T. (1988), *J. de Phys. C5-49*, 635.
Martin, J. W. (1975), *J. Phys. C: Solid State Phys. 8*, 2837; 2858; 2869.
Martinez-Hernandez, M., Jacques, A., George, A. (1986), *Grain Boundary Structure and Related Phenomena, Trans. Jap. Inst. Metals 27*, 813.
Martinuzzi, S. (1989), in: *Polycrystalline Semiconductors: Grain Boundaries and Interfaces:* Möller, H. J., Strunk, H. P., Werner, J. H. (Eds.). Berlin: Springer Verlag, pp. 148–157.
Masuda-Jindo, K. (1989), in: *Polycrystalline Semiconductors: Grain Boundaries and Interfaces:* Möller, H. J., Strunk, H. P., Werner, J. H. (Eds.). Berlin: Springer Verlag, pp. 52–57.
Mataré, H. F. (1984), *J. Appl. Phys. 56*, 2605.
Mauger, A., Bourgoin, J. C., Allan, G., Lannoo, M.,

Bourret, A., Billard, L. (1987), *Phys. Rev. B 35*, 1267.
Maurice, J. L. (1990), *J. de Physique C1-51*, 581.
Maurice, J. L., Colliex, C. (1989), *Appl. Phys. Lett. 55*, 241.
Merkle, K. L. (1990), *Jour. de Phys. C1-51*, 251.
Merkle, K. L., Smith, D. J. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 2887.
Merkle, K. L., Smith, D. J. (1988), *MRS 122*, 15.
Merkle, K. L., Reddy, J. F., Wiley, C. L. (1988), *J. de Phys. C5-49*, 251.
Molinari, E., Bachelet, G., Altarelli, M. (1985), *J. de Phys. C4-46*, 321.
Möller, H. J. (1981), *Phil. Mag. A43*, 1045.
Möller, H. J. (1982), *J. de Phys. C1-43*, 33.
Mykura, H. (1980), in: *Grain Boundary Structure and Kinetics:* ASM, pp. 445–456.
Olsson, E. (1988), *PhD Thesis Göteborg*.
Ourmazd, A., Tsang, W. T., Rentschler, J. A., Taylor, D. W. (1987), *Appl. Phys. Lett. 50*, 1417.
Papon, A. M., Petit, M. (1985), *Scripta Met. 19*, 391
Papon, A. M., Petit, M., Silvestre, G., Bacmann, J. J. (1982), in: *Grain Boundaries in Semiconductors:* Leamy, H. J., Pike, G. E., Seager, C. H. (Eds.). *MRS 5*, 27–32.
Papon, A. M., Petit, M., Bacmann, J. J. (1984), *Phil. Mag. A49*, 573.
Paxton, A. T., Sutton, A. P. (1989). *Acta Metall. 37*, 1693.
Petermann, G. (1988), *Phys. Stat. Sol. a106*, 535.
Petermann, G., Haasen, P. (1989), in: *Polycrystalline Semiconductors: Grain Boundaries and Interfaces.* Möller, H. J., Strunk, H. P., Werner, J. H. (Eds.). Berlin: Springer Verlag, pp. 332–337.
Phillpot, S. R., Wolf, D. (1989), *Phil. Mag. A 60*, 545.
Pike, G. E., Seager, C. H. (1979), *J. Appl. Phys. 50*, 3414
Pond, R. C. (1981), in: *Dislocation Modeling of Physical Systems:* Ashby, M. F., Bullough, R., Hartey, C. S., Hirth, J. P. (Eds.). Oxford: Pergamon Press, pp. 524–543
Pond, R. C. (1985), in: *Polycrystalline Semiconductors:* Harbeke, G. (Ed.). *Solid State Sciences 57*, pp. 27–45
Pond, R. C. (1989), in: *Dislocations in Solids, Vol. 8*. Nabarro, F. (Ed.). North Holland, pp. 1–66.
Pond, R. C., Bollmann, W. (1979), *Phil. Trans. Roy. Soc. London 292*, 449.
Pond, R. C., Smith, D. A. (1976), in: *Proceedings of the 6th European Congress on Electron Microscopy, Israël.* TAL International Publishing Company, pp. 233–238.
Pond, R. C., Smith, D. A. (1977), *Phil. Mag. 36*, 353.
Priester, L. (1989), *Rev. Phys. Appl. 24*, 419.
Pumphrey, P. H., Gleiter, H., Goodhew, P. J. (1977). *Phil. Mag. 36*, 1099.
Putaux, J. L., Thibault, J. (1990), *J. de Phys. C1-51* 323.
Queisser, H. (1963), *J. Electrochem. Soc. 110*, 52.
Rey, C., Saada, G. (1976), *Phil. Mag. 33*, 825.
Read, W. T. Jr., Shockley, W (1952), in: *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, New York: John Wiley & Sons, Inc. pp. 352–376.
Rouvière, J. L., Bourret, A. (1989), in: *Polycrystalline Semiconductors, Grain Boundaries and Interfaces:* Möller, H. J., Strunk, H. P., Werner, J. H. (Eds.). Berlin: Springer Verlag, pp. 19–24.
Rouvière, J. L., Bourret, A. (1990), *J. de Phys. C1-51*, 323.
Saada, G. (1979), *Acta Met. 27*, 921
Schapink, F. W. (1986), *Rev. Phys. Appl. 21*, 747.
Seidman, D. (1989), *MRS 139*, 315.
Seager, C. H., Castner, T. G. (1978), *J. Appl. Phys. 49*, 3879.
Seager, C. H., Pike, G. E. (1982), *Appl. Phys. Lett. 40*, 471.
Sharko, R., Gervais, A., Texier-Hervo, C. (1982), *J. de Phys. C-43*, 129.
Siegel, W., Kuhnel, G., Ziegler, E. (1981), *Phys. Stat. Sol. a64*, 249
Skrotzki, W., Wendt, H., Carter, C. B., Kohlstedt, D. L. (1987), *Phil. Mag. A57*, 383.
Smith, D. A. (1982), *J. de Phys. C6-12*, 225.
Smith, D. A., Grovernor, C. R. M. (1986), *Trans. Jap. Inst. Metals 27*, 969
Soukoulis, C. M., Cohen, M. H., Economon, E. N. (1984), *Phys. Rev. Lett. 53*, 616.
Spence, J. (1988), *Experimental High Resolution Microscopy, 2nd. Ed.*, New York: Oxford University Press.
Stillinger, F., Weber, T. (1985), *Phys. Rev. B31*, 5262.
Stucki, F., Brüesch, P., Greuter, F. (1987), *Surface Science 189/190*, 294.
Sumino, K. (1989), in: *Point and Extended Defects in Semiconductors.* Benedek, G., Cavallini, A., Schröter, W. (Eds.) NASO ASI Series B-202, pp. 77–94.
Sutton, A. (1989), *Phil. Mag. Let. 59*, 53–59.
Sutton, A., Balluffi, R. W. (1990), *Phil. Mag. Let. 61*, 91.
Sutton, A., Vitek, V. (1990), *Scripta Met. 14*, 129–132.
Sutton, A., Vitek, V. (1983), *Trans. Roy. Soc. London A 309*, (a) 1–36, (b) 37–51, (c) 55–68.
Sutton, A., Balluffi, R. W., Vitek, V. (1981), *Scripta Met. 15*, 989.
Szkielko, W., Petermann, G. (1985), in: *Poly-microcrystalline and Amorphous Semiconductors:* Les Editions de Physique, pp. 379–385.
Tafto, J. (1979), *Proc. 39th Annual Meeting EMSA, San Antonio*, 154.
Takai, T., Choi, D., Thathachari, Y., Halicioglu, T., Tiller, W. A. (1990), *Phys. Stat. Sol. b 157*, K13.
Tarnow, E., Bristowe, P. D., Joannopoulos, J. D., Payne, M. C. (1989), *J. Phys.: Condens. Matter 1*, 327.
Tasker, P., Duffy, D. M. (1983), *Phil. Mag. A47*, L45.
Taylor, W. E., Odell, N. Y., Fan, H. Y. (1952), *Phys. Rev. 88*, 867.
Teichler, H. (1989), in: *Polycrystalline Semiconductors: Grain Boundaries and Interfaces:* Möller, H. J., Strunk, H. P., Werner, J. H. (Eds.). Berlin:

Springer Verlag, pp. 25–33.
Tersoff, J. (1988), *Phys. Rev. B37*, 6991.
Tewary, V., Füller Jr., E., Thomson, R. M. (1989), *J. Mat. Res. 4*, 309.
Thibault, J., Putaux, J. L., Bourret, A., Kirchner, H. O. K. (1989), *J. de Phys. 5*, 2525.
Thibault-Desseaux, J., Putaux, J. L. (1989), *Inst. Phys. Conf. 104*, 1.
Thibault-Desseaux, J., Putaux, J. L., Kirchner, H. O. K. (1989a), in: *Point and Extended Defects in Semiconductors:* Benedek, G., Cavallini, A., Schröter, W. (Eds.). Plenum Publ. Corp., pp. 153–164.
Thomson, R. E., Chadi, D. J. (1984), *Phys. Rev. B29*, 889.
Valiev, R., Gertsman, V., Kaibyshev, O., Khannov, S. (1983), *Phys. Stat. Sol. a77*, 97.
Vaudin, M., Cunningham, B., Ast, D. (1983), *Scripta Met. 17*, 191.
Vaudin, M., Handwerker, C., Blendell, J. (1988), *J. de Phys. C5-49*, 687.
Vlachavas, D., Pond, R. C. (1981), *Inst. Phys. Conf. 60*, 159.
Vogel, F. L., Pfann, W., Corey, H., Thomas, E. (1953), *Phys. Rev. 90*, 489.
Watanabe, T. (1988), *J. de Phys. C5-49*, 507.
Weber, W. (1977), *Phys. Rev. B15*, 4789.
Werner, J. (1985), in: *Polycrystalline Semiconductors:* Harbeke, G. (Ed.). Berlin: Springer Verlag, pp. 76–87.
Werner, J. (1989), *Inst. Phys. Conf. 104*, 63.
Werner, J., Strunk, H. (1982), *J. de Phys. C1-43*, 89.
Wolf, D. (1984a), *Acta Metall. 32*, 735.
Wolf, D. (1984b), *Phil. Mag. A49*, 823.
Zook, J. D. (1980), *Appl. Phys. Lett. 37*, 223.

一般阅读资料

Benedek, G., Cavallini, A., Schröter, W. (Eds.) (1989), *Point and Extended Defects in Semiconductors.* NATO ASI Series B-202.
Grovernor, C. R. M. (1985), *J. Phys. C, Solid State Phys. 18*, 4079.
Harbeke, C. (Ed.) (1985), *Polycrystalline Semiconductors.* Berlin: Springer Verlag.
Leamy, H. J., Pike, G. E., Seager, C. H., (Eds.) (1982), *Grain Boundaries in Semiconductors*, MRS 5.
Möller, H. J., Strunk, H. P., Werner, J. H. (Eds.) (1989), *Polycrystalline Semiconductors: Grain Boundaries and Interfaces.* Berlin: Springer Verlag.
Raj, R., Sass, S. (Eds.) (1988), "Interface Science and Engineering", *J. de Phys. C5-49.*
Yoo, M. H., Clark, W. A. T., Brian, C. L. (Eds.) (1988), *Interfacial Structure, Properties and Design*, MRS 122.
Proceedings of the 1979 ASM Materials Science Seminar: Grain Boundary Structure and Kinetics (1980). Metals Park, OH: ASM.
"Proceedings of the JIM Int. Symposium on Structure and Properties of Internal Interfaces" (1985), *J. de Phys. C4-46.*
"Proceedings of the Int. Conf. on Grain Boundary Structure and Related Phenomena" (1986), *Trans. Jap. Inst Metals 27.*
"Proceedings of the Int. Congress on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials" (1990), *J. de Phys. C1-51.*

8 界　面

Abbas Ourmazd
AT&T Bell Laboratoies, Holmedl, NJ, U. S. A
Robert Hull and Raymond T. Tung
AT&T Bell Laboratoics, Murray Hill, NJ, U. S. A
(赵建龙 译　范　恒 校)

目　录

符号和缩写表

a	晶格常数
a_e, a_s	外延层和衬底的体晶格常数
$\boldsymbol{b}, b$	伯格斯矢量和伯格斯矢量的模
D	扩散率
E_{loop}	位错内能
E_{strain}	应变能
E_{total}	总系统能
E_v	滑移激活能
F_{12}	位错间作用力
f	频率
G	切变模量
h_c	临界厚度
k	玻尔兹曼常量
$k(\theta)$	角度常数
l	平均(直线)位错长度
N	缺陷密度
N_{hc}	异质源浓度
R	环半径
R_c	临界环半径
$\boldsymbol{R}^t$	标样矢量
S	几何因子
T	温度

υ　泊松比率

υ　位错传播速度

ε　应变

σ　标准偏差

σ_{excess}　过剩应力

σ_T　复位应力

σ_ε　二轴应力

$\chi_{ev}, \chi_{sv}, \chi_{es}$　外延层表面,衬底表面,外延 -衬底界面能

dc　金刚石立方

DT　Dodson-Tsao

EBIC　电子束感应电流

HBT　异质结双极晶体管

HREM　高清晰度电子显微镜

HRTEM　高清晰度透射电子显微镜

MB　Matthews,Blakeslee

MBE　分子束外延

ML　单层

MEIS　中等能量离子散射

MODFETs　调制掺杂场效应管

PL　光荧光

PLE　光致激发

RBS　卢瑟福背散射谱

RE　稀土金属

RHEED　反射式高能电子衍射

SB　肖特基势垒

SBH　肖特基势垒高度

SEXAFS　完整结构的扩展表面 X 射线吸收

SLS　应变层超晶格

SPE　固相外延

TEM　透射电子显微镜

UHV　超高真空

XSW　X 射线驻波

XRD　X 射线衍射

zb　闪锌矿

• p. 383 •

8.1 简　　介

任何有限系统都是由界面划定的，通俗地说，界面是无处不在的。然而，现代外延技术寻求将不同的薄层材料叠在一起以改变其性质。能带工程试图将不同的半导体薄层交叠在一起以达到所要求的电学性质就是该技术的一个例子。许多现代的材料和器件特性就是从这些界面（有时只是相隔几个原子间距）中产生的。

二种固体之间的界面可以分为三大类，1)晶格匹配的、同构的、晶体系统的界面，只是组分不同（化学界面）。晶格失配很小的 $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ 系统就是最典型的例子。2)同构的、但组分和晶格常数均不同的晶体系统的界面，Ge_xSi_{1-x}和 $GaAs/In_xGa_{1-x}As$ 是典型的例子。3)组分和结构均不同的系统之间的界面，金属硅化物/半导体系统就是这类最普通的界面中的重要代表。

探索研究各种可能存在的界面及其特性是一个相当新的领域，其中研究最广泛的是界面的结构特性，我们的许多讨论将集中在这方面。虽然我们很早就认识到界面的结构会严重影响该层材料的光电特性，特别是在薄层（量子阱）中，但我们的认识还只是定性的，或许是初步的。界面的电学特性也是一个广泛研究的问题，这些研究中的处理方法涉及其它的领域，我们在这儿只考虑与结构有关的电学特性，读者可以参阅其它资料（Capasso and Margaritondo，1987）以获得更广泛的知识。由于有关界面的文献非常多，而且发展迅速，因此本章不打算对此作详尽的评述，即使是界面的结构也是如此，我们的目的是使读者能熟悉这一正在不断发展着的领域中的一些主要概念。

8.2 实验方法

为了探测一个界面，我们必须从处于相当厚的材料样品内部界面上的一些单原子层上提取信息，这是一个严峻的实验挑战。

X 射线衍射和散射，透射电子显微镜等方法可以直接探测内部界面的结构。X 射线与材料的相互作用较弱，因而可以穿透到材料体内，同样，由于避免了多次散射，所获结果比较直观。当然，X 射线与只含一、二个原子层的单个界面的作用也是很弱的。X 射线衍射的方法最初是由 Cook 和 Hilliard 于 1969 年提出的，依靠周期性的叠层结构产生足够强的衍射峰，这些峰的强度是与薄层的周期及界面的结构有关的，这样，X 射线产生了有关界面构造的非常精确的数据，这些数据是许多界面的平均值。如果界面本身存在其它的平面周期，例如存在有关界面位错的周期性阵列，那么可用 X 射线散射技术和同步源一起来研究单层界面，从大面积的界面上获取信息。X 射线也可用于精确测量晶格常数，以探索调整和消除失配系统中的应变。

• p. 384 •

与之相反，高能电子与材料的相互作用强烈，却不能传播较长的距离，只能进入样品的有限深度（$\approx 0.5\mu m$）。这样，高能电子可有效探测埋层界面（Suzuki，Okamoto，1985；Kakibayashi，Nagata，1986；Ourmazd 等，1987；Ichios 等，1987；Tanaka，Mihama，1988；

Ou 等,1989)。这种方法的代价是增加了解释这些数据的复杂性,因为多次散射效应不能忽略。透射电子显微镜(TEM),特别是在高分辨率(晶格映像)模式下,已成为研究界面的标准工具(Ourmazd 等,1987;Kakibayashi,Nagata,1986)。在晶格失配系统中,TEM 可以揭示结构缺陷的存在;在晶格映像模式下可以得到应变弛豫的原子细节。对于化学界面,尽管样品的结构意义不大,但需要化学信息来确定界面的构造,最近发展起来的化学晶格映像技术可以产生这类界面的定量化学分布图,具有接近原子的分辨率和灵敏度(Ourmazd 等,1989a,b,1990)。

有各种各样的技术可以探测界面的光学和电学特性,从面间接获得它们的结构(Weisbach 等,1981;Tanaka 等,1986;Tu 等,1987;Bimberg 等,1987;Suzuki 等,1987;Okumua 等,1987)。使用最广泛的是光荧光技术(Weisbach 等,1981;Tanaka 等,1986;Tu 等,1987;Bimberg 等,1987),由于它简单方便的特点,光荧光技术被广泛地应用,在许多场合,其结果被用于优化生长工艺。近期,Raman 散射和光发射谱也已被采用,当要确定一层材料的光学和电学特性时,这些方法是非常有效的,然而用这些获得的数据来描述界面结构是十分困难的,因为界面结构对这些特性的影响还没有被完全掌握。

应用多种技术来研究界面可弥补单一方法的不足,从而我们可以在讨论所关心的问题时采用适当的方法。

8.3 晶格匹配、同构系统间的界面

8.3.1 定义

假定每个原子占据一个有序的晶格点阵位置,则可以用任意的尺度来定义在二个晶格匹配、同构材料间的(化学)界面。以 GaAs/AlAs 系为例,界面只是一个简单的平面,在这一面上三族亚晶格占据原子从 Ga 变成了 Al。因而,定义的界面在理论上可以有复杂的形状,起伏范围可从一个原子直到宏观的尺度(图 8-1a),这样把起伏的幅度作为空间频率的函数(Warwick 等,1990),就可以用傅里叶谱方便地描述一个界面,图 8-1(b)表示一

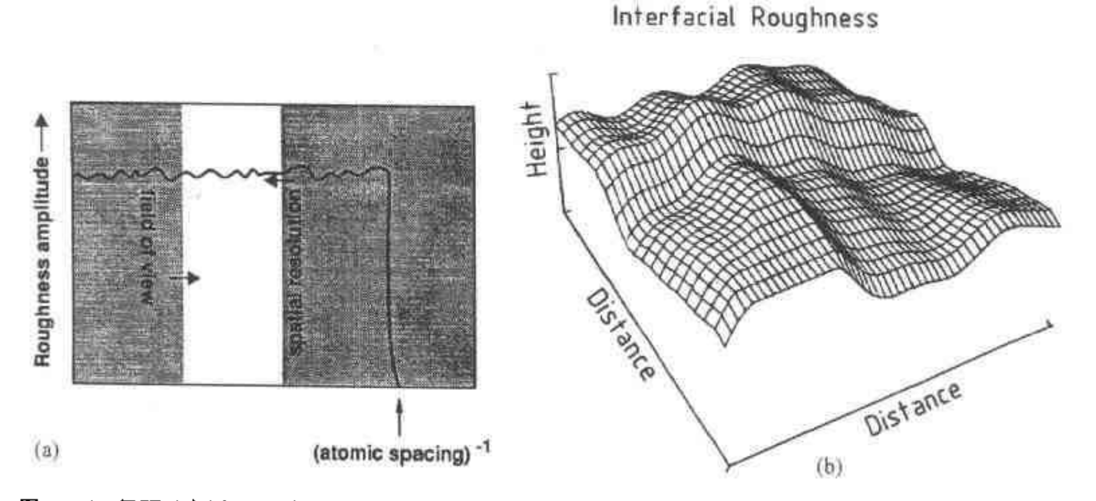


图 8-1 (a)界面示意图,(b)"白噪声"界面的粗糙度谱。这个谱说明了粗糙度的大小与波长的对应关系,最短的波长是原子间距。任何实验方法只揭示这个粗糙度谱的一部分,其大小受限于所采用方法的视野和空间分辨率

个“白噪声”界面的傅里叶谱，表面粗糙常数的幅度覆盖了所有可能的尺度。

• p. 385 •

当用给定的实验技术研究一个界面时，所获得的是在一定频率范围内的界面构造的信息，频率窗口的上限由实验技术的空间分辨率决定，而其下限则由空间相干性或视场所决定。对任何实验技术来说，这个频率窗口的跨度只是真实描述一个界面所需空间频率的一小部分，因此我们必须把从许多实验技术中获得的信息加以分析，从而得到有关界面构造的完整描述，这是一个重大挑战，因为需要从原子尺度直到厘米范围的信息（例如跨越8个数量级）才能给出这样的描述。然面，当只考虑某些特定的性质时，例如界面的光学和电学性质，那么有限的频率范围也就能满足需要了，例如，在激子复合产生荧光的情况下，超出激子直径的粗糙度是最主要的，而在讨论电荷输运时，与费米波长相当的粗糙度才是我们所感兴趣的。

如果组成界面的一种或两种材料不是化学有序的，例如有一些随机地分布在某些位置上（Warwick 等，1990；Thomson，Madhukar，1987；Ogale 等，1987），则根据化学组分的边界来定义界面是不恰当的。例如在 $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ 系统中，第二层材料是无规则的合金，Ga 和 Al 原子杂乱地分布在 Ⅲ 族亚晶格上，只是在足够大的 $Al_xGa_{1-x}As$ 区域中才和所给定的 x 值相对应。在这样的不规则合金中，由于有限的取样范围会造成组分平均值的统计涨落，所以同样大小而不同区域测得的组分一般是不同的，当取样范围接近原子的尺度时，这种局部组分的涨落就更为显著，面当取样范围限制在只有一个 Ⅲ 族亚晶格格点大小时，所测得的组分就必然是 0 或 1，与整体的平均组分 x 无任何关系。

• p. 386 •

因此，当组成界面的二种材料中至少有一种是不规则合金时，就不能用任意的尺度来定义界面。图 8-2 所展示的就是一例，不规则合金 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 淀积在原子级平整的 GaAs 表面，形成如图的剖面结构，其中用灰度来表示垂直于剖面的一定原子层数的组分

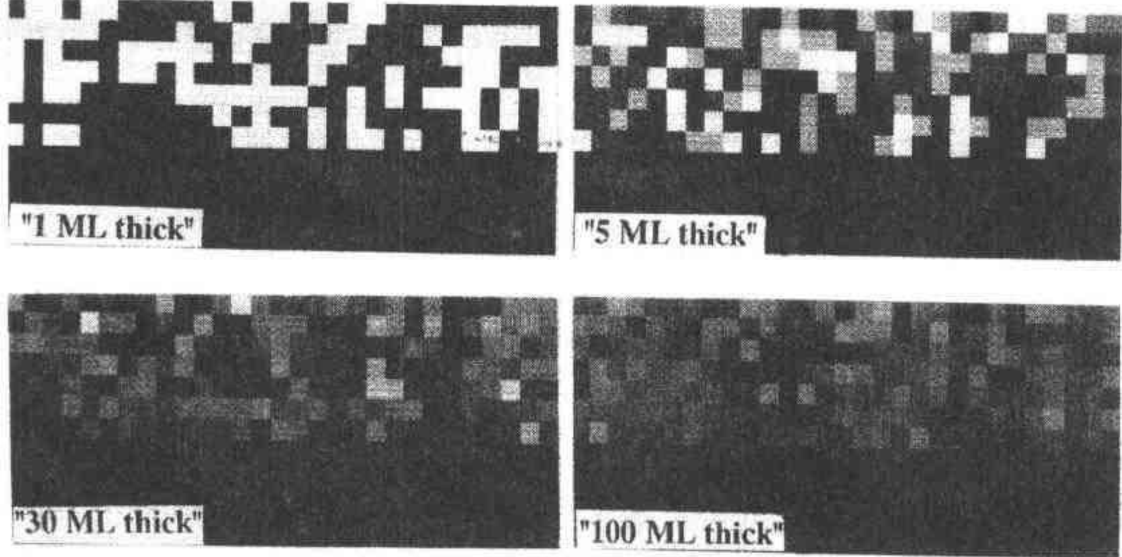


图 8-2　不规则合金 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 淀积在原子级平整的 GaAs 表面形成界面的剖面示意图。图中只标出了 Ⅲ 簇原子，白色代表纯 Al，黑色代表纯 Ga，其它灰色部分代表中间混合物。在各种情况下，每种原子的组分（用方块表示）是所标厚度内的平均值。例如，当样品仅仅是单个原子层厚时，就没有平均值，不能画出仅包含 Ga（或 Al）原子的连续线，说明不能在原子的尺度范围内定义界面，只有当厚度增加时，界面才易于定义

的平均值，如果只考虑一个原子层，则不用计算平均值，所画线条就代表了全部的 Ga 原子，假如在原子尺度内定义界面的话，将明显偏离淀积在 GaAs 表面的 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 的实际情形，这说明在 GaAs/$Al_xGa_{1-x}As$ 系统中，不能在原子的尺度范围内定义一个界面(用透射电子显微镜来分析界面就必须根据这一结论)，只有达到一定的厚度，用于统计的值增加时，表示等组分的线才接近原始的 GaAs 表面。对于 GaAs/$Al_xGa_{1-x}As$ 系统，当组分是从 30 个原子尺度的范围内取平均获得时，等组分线才与原始的 GaAs 表面没有明显的区别。这些考虑一般都适用，不论是从截面观察界面(如图 8-2)，还是从平面观察界面。

· p. 387 ·

8.3.2 结构

在这一节中，我们将概括如何用多种实验技术来获得宽的空间频率范围内的有关化学界面构造的信息，讨论集中在技术较为成熟并已得到广泛研究的 GaAs/AlGaAs 系统，虽然其界面的微观结构可以定量地确定，然而有关其结构在其它尺度范围内的知识还仍然是定性的。尽管这样，本章将讨论在宽的频率范围描述界面所面临的挑战，并对深入研究界面性质所采用的不同技术的要点作出适当的评价。

8.3.2.1 微观结构

从研究的角度看，在完美的晶体生长中，两个晶格匹配、同构晶体之间的界面结构是不重要的，例如当接近与通过一个完整的半导体异质结界面时，原子连续占据闪锌矿的晶格位置，在寻求确定这种界面的原子结构时，常常是一个化学问题，而不是结构问题，人们是想了解位于那儿的是什么原子，而不是原子位于什么地方。

X 射线衍射技术应用于包含周期性叠层的化学界面，仔细拟合由周期性组分变化调制产生的伴峰强度可获得有关界面构造的全部特征。许多实验都发现在界面区域内包含有几个原子层，它的组分处于相邻材料的组分之间(Fleming 等，1980；Vandenberg 等，1987)，例如在 $In_{0.48}Ga_{0.52}As$/InP 系统中，只有一种组分之间晶格匹配，过渡组分层的存在必然会引起应变。通过一系列精确的实验，Vandenberg 等已经了解了生长工艺是如何影响界面层的特性及其所引起的应变(Vandenberg 等，1988，1990)。

原则上，透射电子显微镜在晶格成像模式，可以揭示一个界面的局部原子结构，普通的晶格成像产生的是样品的结构图，因而不是化学界面的有效探测方法。下面，我们简要说明通过 TEM 获得接近原子分辨率与灵敏度的化学信息的方法。化学晶格成像和数字图像识别相结合可量化所获得的信息，从而可得到有关材料在约 2.8×2.8×150 $Å^3$ 体积单元中的组分。

化学晶格成像

在现代的高分辨率 TEM(HRTEM)中，平行的高能电子束透过薄的样品从而产生衍射图案(Spence，1980)，经衍射的电子束的相位和幅度包含了全部的有效信息，其中的部分通过光阑和物镜产生晶格映像。一般来说，大部分用于形成晶格映像的反射是由晶格的周期性引起的，而对晶格上的实际占据物并不敏感，我们称之为反射结构。然而某些反射，例如闪锌矿结构中的(200)面，由于不同晶格位置填充物的化学差别，包含了重要的化学信息(Ourmazd 等，1986，1987；Ourmazd，1989)，但这样的化学反射一般要比“强烈允许”

结构的反射弱，后者在晶格映像信息中占主要地位。虽然多次散射和物镜像差这二个因素常常被认为是 HRTEM 的不利因素，但却使我们能选择并增加弱化学反射在晶格映像中所占的相应比重。

• p. 388 •

当电子束沿着低对称性的方向进入晶体时，将产生一系列的反射波，这些波在样品中传播时会产生能量交换。作为一级近似，这种多次散射过程可看作是未被衍射的电子束及每次被反射产生的电子束中的电子被散射及返回的过程，由结构产生的反射波与未被衍射的电子束强烈耦合，从而在传输过程中迅速地交换能量，对耦合弱许多的化学反射波来说，这种能量交换要慢得多。由于这一"Pendellösung"效应，在样品的某些深度，化学反射波实际上比结构反射波的幅度更大(图 8-3)。因此，选择适当的样品厚度可以使晶格映像中有关化学的信息内容得以增强。此外，电磁透镜的严重像差使物镜具有带通滤波器的特性，其特性可由透镜的散焦控制(Spence，1980；Ourmazd 等，1986，1990)，因此，可选择适当的散焦度与透镜相匹配，以进一步增加化学反射在成像中的比重。

实际上，为了获得化合物半导体异质结界面的化学晶格映像，可利用(200)反射面的化学灵敏性(图 8-3)，从〈100〉方向观察样品，用(200)面(化学的)和(220)面(结构的)形成的反射产生映像，选择样品的厚度和透镜的散焦度使整个界面的晶格映像的频率变化

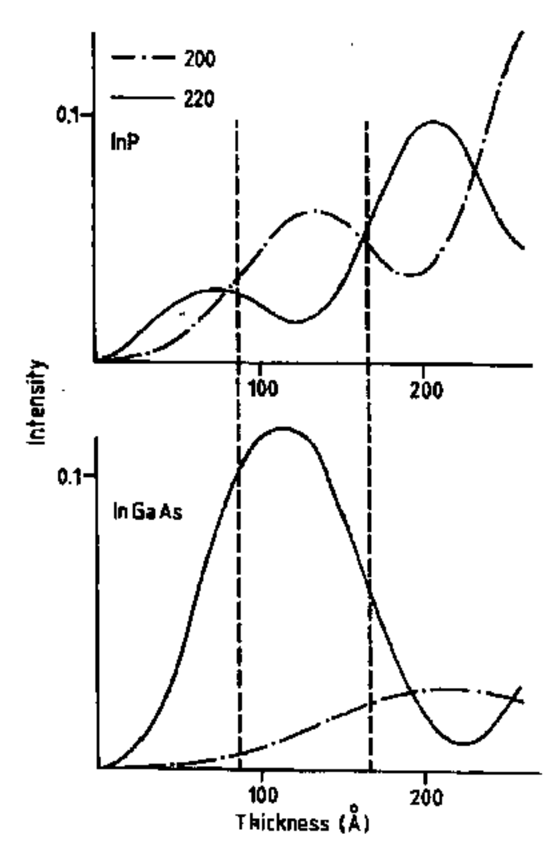


图 8-3 InP 和 InGaAs 中反射波强度随深度的变化曲线(Pendellösung)，垂直线表明了 InP/InGaAs 界面周期变化最大、化学灵敏度高的深度窗口

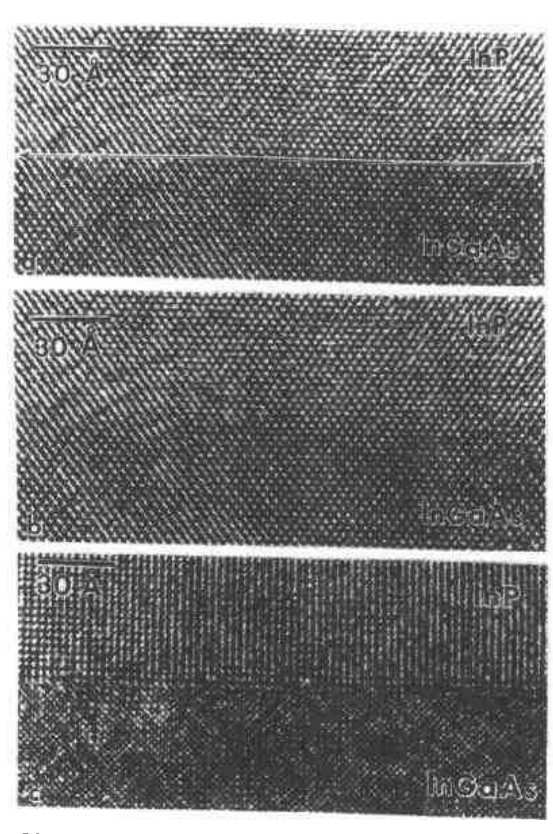


图 8-4 (a) InP/InGaAs 界面沿〈110〉方向的晶体映像，图中用线标出了界面的位置；(b)同样的晶格映像，但没有界面标记线；(c)在最大化学灵敏度条件下，相同原子列沿〈100〉方向的界面映像。注意 InP(200)面和 InGaAs(200)边缘的互相渗入表示界面的粗糙度

最大，这样，样品的化学信息就能在晶格映像的周期性信息中得到最大限度的反映(Ourmazd 等，1987，1990)。

• p. 389 •

化学界面的原子结构

图 8-4(a)是 InP/InGaAs 界面的晶格结构映像，这种映像广泛用于研究化学界面的性质。当然，通过改变背景强度，这类结构映像在一定程度上也能揭示界面周围的化学变化，问题在于其灵敏度是否足以揭示界面构造的原子细节。除了表示界面位置的分界线消失了之外，图 8-4(b)与图 8-4(a)一样，只是现在界面的位置和构造比较模糊，这反应了结构映像有限的化学灵敏度。图 8-4(c)是在最大化学灵敏度的条件下获得的相同原子列的化学晶格映像(Ourmazd 等，1987)，InP 为周期性很强的(200)面(间隔为 2.9Å)，InGaAs 部分主要是(220)面的周期(2Å)，显然，界面不是原子级平整的，粗糙度即表示(200)面和(220)面边缘的相互渗透。

虽然这个例子说明一般的结构晶格映像不足以揭示界面的构造，但这并不意味所有的半导体异质结界面是粗糙的。在技术更成熟的 GaAs/AlGaAs 系统中，光荧光谱线宽度，特别是所谓的光荧光谱线的单层分裂表明其界面是原子级陡变的、平滑的，界面台阶的宽度约为几个微米(见下面)。因此，微观检测是非常重要的，GaAs/AlGaAs 的界面就是由光荧光证明具有很高质量的。

• p. 390 •

图 8-5 是高质量 $GaAs/Al_{0.37}Ga_{0.63}As$ 界面的化学晶格映像，在生长中每个界面有二分钟的间歇(Tu 等，1987)，样品厚度及映像条件依据最大化学灵敏度的要求，当经过 GaAs/AlGaAs 界面，从(220)面到(200)面时，反射会强烈地变化。用肉眼就可从映像看出，界面是粗糙的，因此，即使是在这样的观测尺度，最高光学质量的界面在微观也是粗糙的。然而，肉眼对映像的观测及评价一般来说是主观且不能令人满足的，我们下面要描述的是数字的图像识别方法，能定量分析晶格映像的局部数据，并最终对映像作出定量的评价。

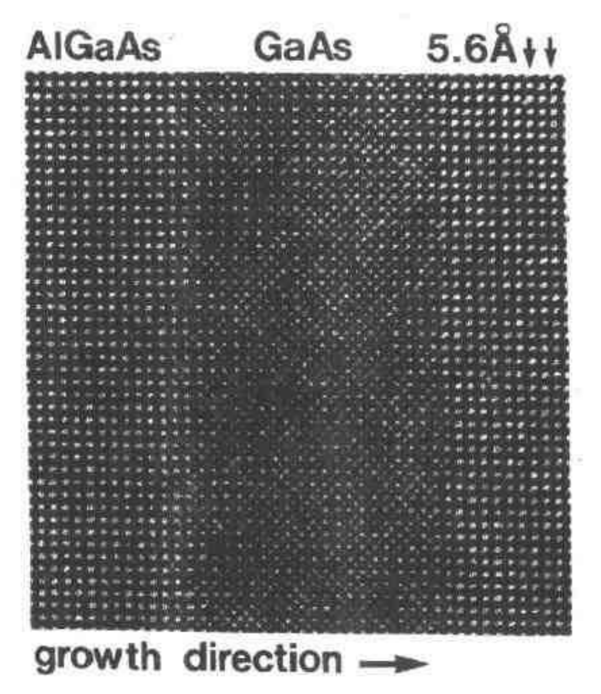


图 8-5　$GaAs/Al_{0.37}Ga_{0.63}As$ 量子阱界面的化学晶格映像，在生长中每个界面有 2 分钟间歇，仔细观察揭示了界面粗糙度

映像中局部信息的定量化

晶格映像的信息内容包含在它的空间频率谱中，换句话说，包含在形成映像的一系列镶嵌在一起的图案中(Ourmazd 等，1989，a，b)。实际上，由于噪声的存在，信息量会下降，因而信息内容的定量分析要求有以下三步：(i)估计噪声的大小及影响；(ii)确定可统计的显著特征；(iii)与标样的定量比较。映像的主要优点是产生空间可分辨的信息，因面，不论是用傅里叶分析还

是实空间分析，维持空间的分辨率，即对信息内容进行局部分析是最主要的。

在化学晶格映像中，样品的局部组分反映在映像的局部频率内容上，换句话说，反映在组成映像的局部图案中(Ourmazd 等，1987，1989a，b)，因而映像的局部分析等同于样品的局部化学分析，映像的局部分析最易受实空间的影响而不是受傅里叶分析的影响。实空间分析从研究映像的一个晶胞的信息内容着手，当用积分强度来表征一个晶胞时，有关晶胞内强度分布的信息就没有利用。在一维的情况下，这和试图用一条曲线下面的面积来确定这条曲线类似，将产生无数的可能性。这儿，我们描述能更完全利用有效信息的一个简单处理过程。

• p. 391 •

处理过程包括以下几步：第一，用模拟产生或从实验数据中提取用于识别每一种晶胞类型的理想晶格映像的完善的模型或标样，如果标样是从实验的映像中提取时，则是通过对许多晶胞的值取平均得到的，从而可减小噪声的影响。例如，对图 8-5 中一些不在界面上的晶胞取平均以产生 GaAs 和 $Al_{0.37}Ga_{0.63}As$ 的标样，如图 8-6a 所示。第二，采用特殊尺寸的映像晶胞，并将其划分成 $n\times n$ 排列的格子，测量每个格子上的强度。典型地，$n=30$，从而在每个晶胞中有 900 个强度被测量。第三，每个晶胞由多维矢量来表示，它由 n^2(一般为 900)个从晶胞得到的强度值组成。每种测量的理想映像的晶胞依次用矢量 $\boldsymbol{R}^t$ 来表示，例如，GaAs 和 $Al_{0.37}Ga_{0.63}As$ 的理想映像的晶胞分别用二个矢量 $\boldsymbol{R}^t_{GaAs}$和 $\boldsymbol{R}^t_{Al_{0.37}Ga_{0.63}As}$的来表征(图 8-6b)。

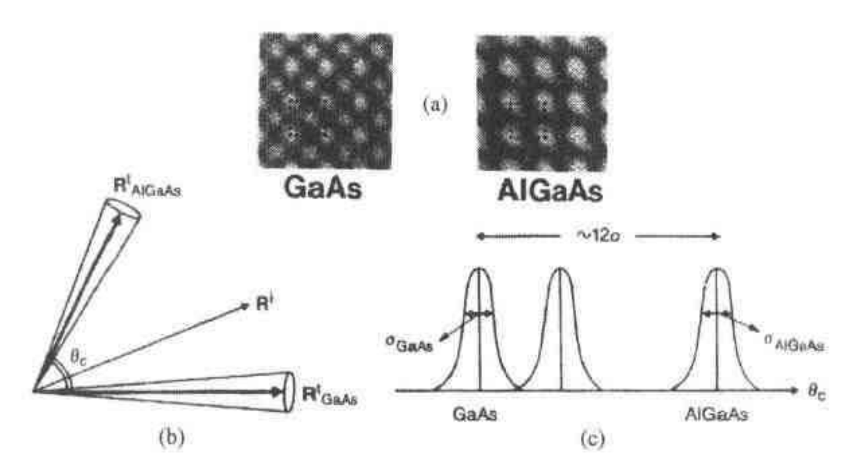


图 8-6 (a) GaAs(左)和 $Al_{0.37}Ga_{0.63}As$(右)的平均映像，那些打点的大小为 2.8Å 的方块用作图像设别的标样晶胞；(b) 标样矢量 $\boldsymbol{R}^t_{GaAs}$ 和 $\boldsymbol{R}^t_{Al_{0.37}Ga_{0.63}As}$ 以及围绕它们的实际晶胞矢量 $\boldsymbol{R}_{GaAs}$，$\boldsymbol{R}_{AlGaAs}$和界面矢量 $\boldsymbol{R}$ 的示意图；(c) GaAs 和 $Al_{0.37}Ga_{0.63}As$ 晶胞围绕它们各自标样矢量的分布示意图。注意 $\boldsymbol{R}^t$ 的角度位置仅表示最可能的组分，实际组分是围绕这个点的正态分布

下一步，实验映像中噪声的大小可以从实际晶胞矢量 $\boldsymbol{R}_{GaAs}$和 $\boldsymbol{R}_{Al0.37Ga0.63As}$对它们各自标样的夹角推导出来。图 8-5 中的噪声是这样的：在距界面较远处，$\boldsymbol{R}_{GaAs}$和 $\boldsymbol{R}_{Al0.37Ga0.63As}$形成了围绕它们各自标样矢量 $\boldsymbol{R}^t_{GaAs}$和 $\boldsymbol{R}^t_{Al0.37Ga0.63As}$的正态分布，每个分布的标准偏差 σ 量化了存在于 GaAs 和 $Al_{0.37}Ga_{0.63}As$ 映像中的噪声(图 8-6c)。如果其矢量与标样相距大于 3σ，则判断此晶胞不同于给定标样的误判率小于 0.3%。在 3.9×3.9 Å^2 映像晶胞的情况下，图 8-6 所示的 GaAs 和 $Al_{0.37}Ga_{0.63}As$ 晶胞的分布中心相距 12σ，这就是说每个 GaAs 和 $Al_{0.37}Ga_{0.63}As$ 晶胞能被完全可靠地确认。图 8-7 是图 8-5 矢量图识别分析结果的重现。

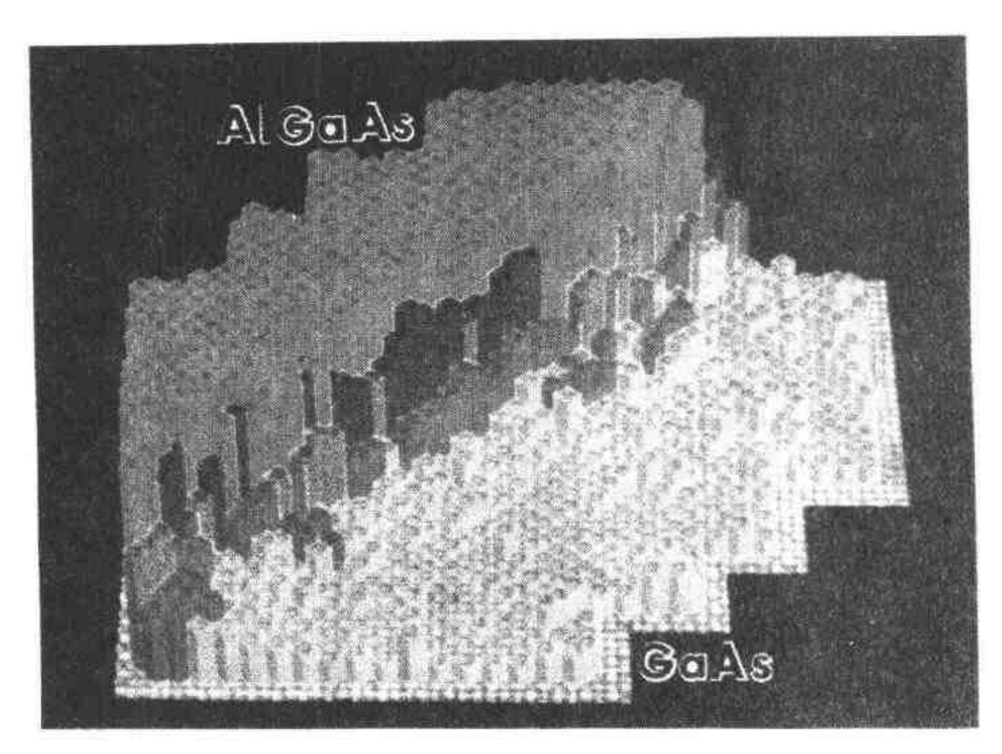


图 8-7　GaAs 上生长 $Al_{0.37}Ga_{0.63}As$(有 2 分钟生长间歇)的分析晶格映像三维表征图。晶胞为 2.8 Å 大小的方块,每个单元的高度代表矢量 $\boldsymbol{R}$ 相对于标样矢量的角度位置(间隔大约 12σ)。黄的和蓝的分别代表位于 GaAs 和 $Al_{0.37}Ga_{0.63}As$ 标样 3σ 距离内的元胞、绿的、紫红的和红的分别代表 3σ 至 5σ,5σ 至 7σ,7σ 至 9σ 的区间。在黄的、蓝的区域以外,每个晶胞中 Al 的含量处于 GaAs 和 $Al_{0.37}Ga_{0.63}As$ 之间,由正态统计分布得到确定的含量

这个映像图被分成 $2.8\times2.8\text{Å}^2$ 的元胞,每个元胞放的高度代表它的矢量角度,黄的和绿的元胞分别位于 $\boldsymbol{R}^t_{GaAs}$ 和 $\boldsymbol{R}^t_{Al0.37Ga0.63As}$ 的 3σ 距离内,而其它颜色代表 3σ 到 5σ,5σ 到 7σ 和 7σ 到 9σ 的区间(Ourmazd 等,1989a,b)。

• p. 392 •

我们现在已经概括了一个可以定量地估计组成映像的有关晶胞图的局部信息内容的简单方法,这方法可以利用全部有效的信息来确定噪声的大小,擅于区分信号和噪声、识别统计的显著特征,从而能和标样作定量比较。下面我们将讨论在化学晶格映像的情况下,局部信息的内容与样品局部组成的关系。

对晶格映像进行局部分析可得到关于样品的局部原子势的信息,在一般动态多重散射条件下,在样品逸出面上一点的电子波函数不一定反映这点的投影势。在形成映像前,电子波进一步和透镜的像差卷积在一起,晶格映像的局部细节和样品的局部原子势之间没有一般的关系(Spence,1989)。

• p. 393 •

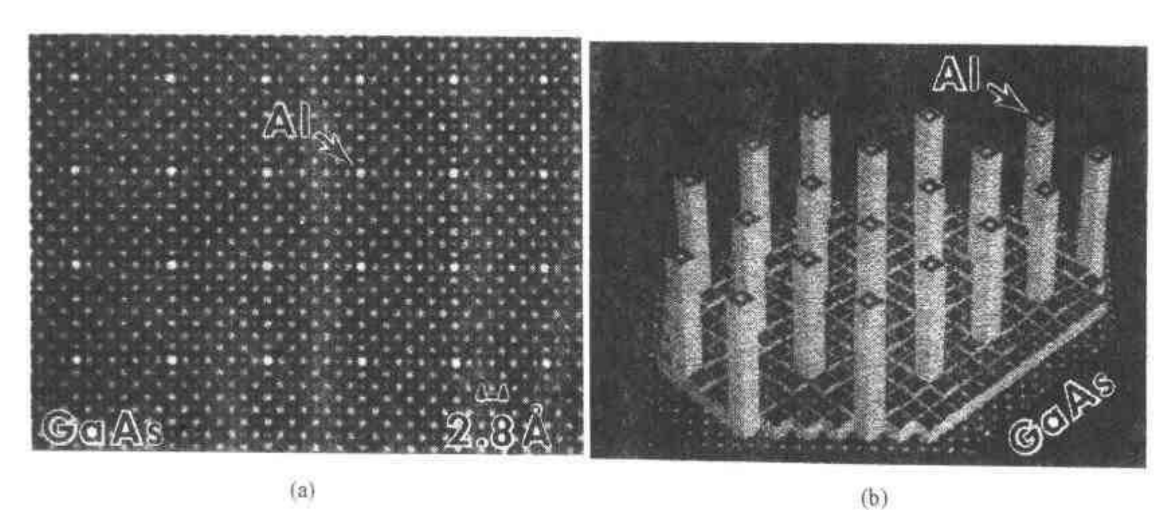
在化学映像中,我们关心的是不同的组分在适当化学灵敏度条件下的映像方式,以及图像识别算法如何从化学晶格映像中提取信息。对合理的样品厚度(在 400kV 时小于 300 Å),当均匀的 $Al_xGa_{1-x}As$ 中 Al 的组分从 0 到 0.37 变化,矢量 $\boldsymbol{R}^t_{Al_xGa_{1-x}As}$ 线性地从 $\boldsymbol{R}^t_{GaAs}$ 旋转到 $\boldsymbol{R}^t_{Al0.37Ga0.63As}$(Ourmazd 等,1990)。因而,在均匀材料中,一个晶胞的组分可以从矢量 $\boldsymbol{R}$ 相对于标样的夹角中直接推断出来。一般来说,$\boldsymbol{R}$ 总是偏离标样矢量的平面,由 $\boldsymbol{R}$ 在

这个平面上的投影可求得组分,这种测试方法的可靠性依赖于噪声的大小,可以从正态统计中得到。

在不均匀的样品中,这个简单过程需要证明。问题可以归纳如下:给定一个特定形状的化学脉冲,例如一列 Al 原子嵌入 GaAs 中(作为一 δ 函数),一个突变的界面(一个 θ 函数),或者一个扩散界面(可以说是一个误差函数),那么在要分析的化学映像上,脉冲是什么形状呢?或者换句话说,样品的什么区域对映像晶胞的信息内容有贡献?由于可逆性,这两种问题是等价的,类似于决定系统的响应函数。

响应函数的效应可以通过分析包含许多脉冲的样品的映像来决定,并在适合化学映像的条件下模拟(Ourmazd 等,1989a,b,1990)。合适的条件从模拟好的包括所考虑的特殊脉冲的映像库中选择。例如,突变 $GaAs/Al_{0.37}Ga_{0.63}As$ 界面(θ 函数)的模拟映像表明,在这种情况下,对应于样品的合适条件,即样品的厚度和透镜的散焦度分别约为 170 Å 和 −250 Å,分析表明,在适当的化学灵敏度条件下,由动态散射和透镜色散引起的非局部效应可以忽略(Ourmazd 等,1990),图 8-8 说明了这一问题,图中模拟和分析了嵌入 GaAs(一个 δ 函数)中的 Al 原子列的化学映像,输入的脉冲和分析得到的响应是相一致的。响应函数主要由化学灵敏的反射的周期性决定,在闪锌矿结构中是(200)面周期,这意味着在这种结构中,晶胞横截面 1/4 处及约 30 个原子高度区域的组分可以确定。

• p. 394 •



(a) (b)

图 8-8 嵌入 GaAs 中的 Al 原子列(一系列 δ 函数)的模拟映像和分析映像(样品厚度:170 Å,透镜散焦度 −250 Å)

有关这个方法实际应用的其它一些问题,例如样品几何不完整性和成像的非线性的效应已在其它地方考虑(Ourmazd 等,1990)。结论是化学晶格映像和矢量图像识别相结合能以接近原子的清晰度和灵敏度来定量分析化学界面,下面我们运用这些技术来定量分析最高质量界面处的组分变化。

定量化学图

图 8-7 是图 8-5 中 $GaAs/Al_{0.37}Ga_{0.63}As$ 界面的分析化学晶格映像,晶胞的高度代表它的矢量 $\boldsymbol{R}$ 相对于标样矢量的夹角,颜色的变化代表显著超出随机合金统计涨落的组分变化。这种模型允许定量地显示噪声和约 30 个原子高的Ⅲ族原子列处的组分。组分从 0 到 0.37 的变化对应于从 30 个 Ga 原子变为包含约 19 个 Ga 原子和 11 个 Al 原子的情

况，表明用 Al 代替一个或二个 Ga 原子被探测到的几率分别为 60%和 90%(Ourmazd 等,1990)。这说明图 8-7 主要是接近原子清晰度和灵敏度的组分的空间图。虽然光荧光表明这种界面是最高质量的(Tu 等,1987),但很清楚,它的原子结构远没有达到理想程度。典型的定量化学图 8-7 表明从 GaAs 到 $Al_{0.37}Ga_{0.63}As$ 的过渡区域约为二个晶胞的尺寸，因此界面上存在明显的原子粗糙度。重要的是图 8-7 中分析的样品区域约为 30 个原子厚度，从而随机合金的粗糙度是可以忽略的。同时，我们分析局部组分中存在的统计涨落是由随机合金的统计涨落造成的 AlGaAs 区域中的噪声引起的，因此只有超过随机合金单元的粗糙度才被认为是有统计意义的，只有在这样详细的组分图上，界面不完整参数的测定，例如过渡区宽度，粗糙度和小岛尺寸等才是确定的。而且，如果没有广泛的采样，在定量推断界面台阶的间隔时必须十分小心，尽管它们是确定的。无论如何，我们很清楚明显的原子粗糙度存在于大约 50Å 的横向范围内。

8.3.2.2　中等结构和宏观结构

由于直接显微技术的观察区域是有限的，不能用于形成中等(微米)和宏观(毫米)范围的界面结构图，所以有必要采用间接的技术来进一步深入研究界面的结构，这些技术试图通过界面对材料系统其它特性的影响来确定界面结构，例如材料的光学和电学特性。这些方法的基本前提是知道结构是如何影响所研究的特性的，实际上这种情况很少见，因此"间接"技术面临着同时决定结构对给定特性的影响和研究结构自身这二个问题。

• p. 395 •

由于认为薄层结构和它的光学特性之间有直接的关系，所以荧光技术被广泛用于研究半导体界面的结构(Weisbuch 等,1981;Tu 等,1987;Bimberg 等,1987;Thomsen,Madhukar,1987)。在光荧光(PL)中，光激发载流子通过禁带形成激子，然后复合，而复合通常是有辐射的。由单个自由激子湮没而发射光子的特性反映了量子阱的结构特点，它是复合激子取样区域的平均值。实际上，观察到的信号来源于大量复合激子，其中一些激子被缺陷所束缚。PL 谱是阱宽和由大量激子抽样得到的界面粗糙度的复杂的加权平均，问题是如何从 PL 测量谱中提取有关界面结构的信息。由于 PL 谱不易于区分自由激子的复合和束缚在缺陷上激子的复合，这就导致了光荧光激发谱(PLE)的应用，它等同于吸收测量，从而相对避免了缺陷发光对测量的影响。

在标准条件下生长的宽约 50Å 的典型单量子阱的光荧光谱是一条约 4.5meV 宽的谱线，其能量位置反映了阱宽和界面的组分(Tu 等,1987)。线宽明显大于高质量体 GaAs 中自由激子的线宽(约 0.2meV)，表明有附加的散射，部分可能是由于界面的粗糙造成的。如果每生长一层后在界面处暂停几十秒，然后再淀积下一层，PL 谱会分裂成二或三根窄线，线宽约为 1.5meV，这种 PL 谱线宽的减小归因于生长暂停过程使界面平滑。也许更令人关注的是从单量子阱得到的二、三条谱线常常被认为是激光点下量子阱不同区域的激子复合，在每个区域中量子阱为精确数量的原子层厚度，因此每根不同的谱线被认为是对应于具有原子级平滑界面的岛内的复合。这个模型主要基于这样的前提，一些 PL 和 PLE 谱线的峰值能量及其间隔与量子阱，确切地说是与包含的单层厚度(MLs)的数目相对应。

对光荧光数据的解释说明了原子级理想界面(例如原子光滑或突变)的存在，以此观

点，标称厚度为 n 的量子阱实际上包含了许多区域(岛)，在每一区域中，厚度刚好为($n-1$)、n 或($n+1$)个单层厚度(MLs)，在这些区域之间，界面位置变化了一个单层厚度(1ML)，这些岛区的直径约为 10μm(Bimberg 等，1987)，但一般人们认为在微米范围内(Miller 等，1986；Petroff 等，1987)，无论如何均比激子的直径(≈15nm)大得多。这种模型的结论是 PL 谱和 PLE 谱的峰的间隙必须与在厚度差刚好为 1ML 的阱区复合的激子的能量差相一致。实际上，谱线的分裂很少正好与阱中单层厚度的变化相对应，相对 ML 值的偏离一般归因于确定峰值位置时的实验不确定性、材料组分的涨落、杂质以及原子级光滑界面的奇异结构(Reynolds 等，1985)。

• p. 396 •

然而，定量化学映像显示这些界面是原子级粗糙的，如何解释这个明显的矛盾呢？我们前面提过，一个实验技术只能在有限的空间频率范围内探测界面的结构，因此荧光和化学映像的结果只是揭示了界面粗糙度谱的不同部分，但是由于荧光可以在原子尺度内显示界面是否光滑的概念已牢固树立，因此仔细检查荧光的数据，以确定它们是否可以真正支持"原子级光滑的模型"是非常重要的。

Warwick 等(1990)已研究了一系列不同系统中生长的量子阱，并由荧光证明存在原子级的光滑界面(Tu 等，1987；Bimberg 等，1987)。在它们的实验中，激光亮点在处于 2K 下的试样上移动，从包含单量子阱的每一试样上的大量相邻点处获得 PL 和 PLE 谱。在每一点上，AlGaAs 阻挡层和 GaAs 缓冲层上的 PL、PLE 谱的数据也同时被记录，就这样，阱中发散的光子的能量、阻挡层 Al 含量的局部平均值、残余应力的影响可以在每一样品的许多点上直接测量。

图 8-9 表示从微小的 60Å 厚度的量子阱中测得的第"21ML"和第"22ML"的 PL 峰之间的间隔随激光亮点位置的变化。注意所测得的分裂的值的变化幅度近 40%，例如，从 5.1±0.1meV 到 3.7±0.1meV 的范围。正如误差表明的那样，这个变化比预期的阻挡层中的组分涨落和残余应力的变化所造成的影响要大一个数量级，从图 8-10 中可以观察到

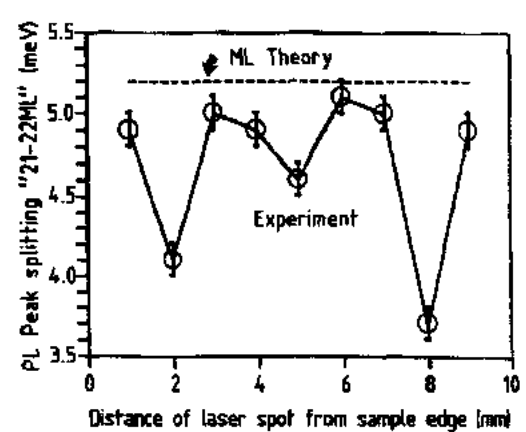


图 8-9　单个微小的 60Å 厚的量子阱中 PL 谱线分裂与激光亮点位置的对应关系。虚线表示原子级光滑厚度在 21ML 到 22ML 之间界面的谱分裂理论值。注意，所测量的谱分裂的值变化幅度近 40%(Warwick 等，1990)

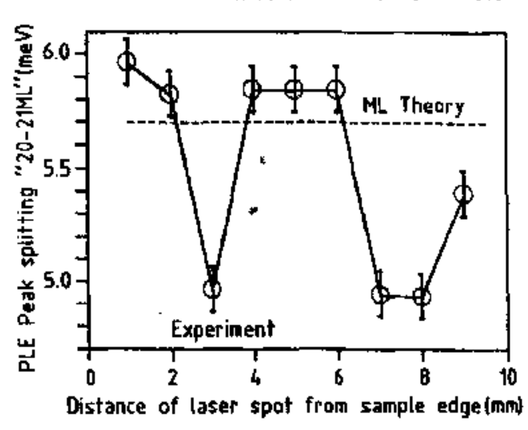


图 8-10　PEL 谱分裂与激光亮点位置的对应关系。因为不可能记录不同的低温态，所以扫描线不同于图 8-8。虚线表示原子级光滑、厚度在 20ML 到 21ML 之间界面的谱分裂理论值。即使谱分裂的强度强烈地依赖于所采用的模型，可以看到所测量的谱分裂值的变化近 25%(Warwick 等，1990)

PLE 谱的数据也有类似的特点。

重要的是观察到的漂移比那些由阻挡层中的随机合金波动引起的漂移大得多。就像在 8.3.1 节提及的那样，当 AlGaAs 淀积在原子级光滑的 GaAs 表面时，最终的界面将是原子级粗糙的，这是因为随机合金的波动使淀积的 AlGaAs 中含有小簇的 GaAs。然而一个直径为 15nm 的激子是大约 5000 个界面原子的平均。假设在最坏的情况下(高斯统计分布)，随机合金的起伏可以导致界面处 AlGaAs 层约 5000 原子面积上的 Al 含量变化范围为 0.37±0.006，这导致了所测 PL 谱有一定的展宽(约 1.0meV)，峰的位置可以确定在±2%的宽度内，因此 PL 谱的分裂在±0.03meV 以内，这比观测到的起伏小得多。

• p. 397 •

PL 谱和 PLE 谱峰间隔的变化显然和原子级光滑及突变的界面模型不相容。这表明，试图根据单个岛的大小，例如频谱的 δ 函数来描述界面的复杂波形是不全面的。然而要将所需频率从 nm 到 cm 范围内的信息综合起来分析是一项艰巨的任务。Warwick 等曾试图将各种技术得到的数据用下述的方法来进行定量的分析与解释(Warwick 等，1990)。

从化学晶格映像所揭示的粗糙度(Ournazd 等，1989a)，它们推断存在显著的原子尺度的粗糙度。另一方面，十分清晰陡直的荧光谱线表明在波长和激子直径相当时，粗糙度较小。在用直径为 100μm 的激光来激发荧光时会出现几条陡直的 PL 谱线，观察到的在阴极射线下的岛区(Bimberg 等，1987；Miller 等，1986；Petroff 等，1987)以及 PL 峰分裂的变化表明了显著的低频粗糙度。这些观测概括在图 8-11 中，表明这样的界面结构理论上可产生多个分裂的 PL 谱，其间隔约为一个 ML 峰。

• p. 398 •

如果上述的定量分析成立的话，那么界面的粗糙度谱至少是双峰的，且在激子直径附近有一最小值。这也许不是偶然的，因为生长过程的优化是以获得尖锐分明的 PL 谱线为目标，因而排除了尺度在激子直径范围的粗糙度，这可能很适合于光学应用的材料，但对输运实验和电子器件却并不理想，在这些应用范围，与费米波长相当的粗糙度必须减至最小(Sakaki 等，1987)。

有趣的是我们注意到如果确实存在粗糙度谱的双峰现象，那么这不是由扩散产生的表面简单弛豫引起的。用简单的蒙特卡洛模拟，可得到一个 $1/f$ 粗糙度谱(Warwick 等，1990)，其中的白噪声界面可以通过扩散产生的(不可移动)岛来近似。很显然，用荧光技术来优化晶体的生长，所选择的生长条件会产生非常奇异的粗糙度谱。

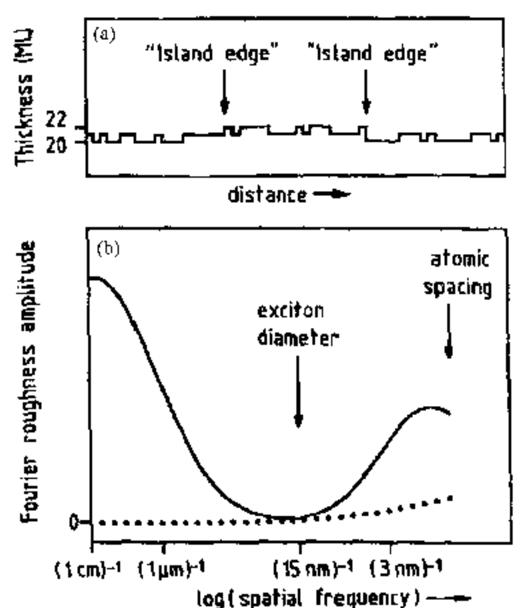


图 8-11　量子阱的厚度(a)和傅里叶变换(b)的示意图；(b)中示出了由于无定形合金起伏产生的粗糙度，但由于界面太平整以致无法在(a)中标出

8.3.3　化学界面的弛豫

因为半导体多层结构变得越来越常见，因此我们很容易忽视这样的事实，即这些结构是

远离平衡态的极不均匀的系统。在现代 GaAs/AlGaAs 界面的截面处，Al 的浓度在几个晶格的空间范围内变化了几个数量级，正如 Cahn(1961)指出的那样，这些系统的弛豫是通过互扩散的方式，有时是通过不寻常的方式。因此研究化学界面对互扩散的稳定性在科学上是令人感兴趣的，在技术上是重要的。在半导体中，点缺陷中等的扩散率限制了室温下明显的弛豫。然而，在热退火、杂质的内扩散或离子注人过程中，界面会弛豫。大量有关的文献将不在这儿概括，因为已有相当好的评论(Deppe，Holonyak，1988)，相反，我们将描述在原子水平上研究界面的化学弛豫时出现的新认识。

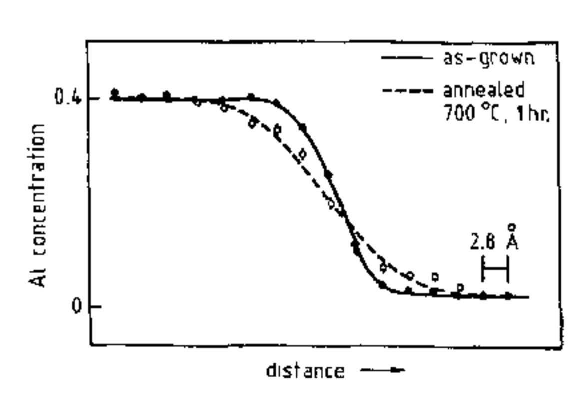


图 8-12 GaAs/AlGaAs 界面约 300Å 深处碳的组分分布图，(实线表示刚生长的结果，点划线表示 700℃退火 1 小时后的结果)。图中给出了标准偏差，每个测量值对应单个原子平面，而且是每个原子平面在大约 30×28 Å^2 范围内的平均组分

用上面描述的定量化学成像技术，可以直接对在单个界面处的互扩散作灵敏的测量，在同一试样的二个部分上测量界面截面上的组分分布，其中一部分是在整体形态下退火(图 8-12)。从原始的分布开始并用扩散系数 D 作为自由参量，解扩散方程以满足最后(退火后)的分布，从而推导出 D 与温度和界面深度的关系式(Kim 等，1989，1990a，b)。在离子注人试样的情况下，可把分布宽度 L 作为自由参量，采用补余误差函数曲线拟合组分分布。因此，由注人引起的掺合可以用界面宽度 L 的变化来定量分析(Bode 等，1990)。

· p. 399 ·

8.3.3.1 热退火引起的互扩散

图 8-13 是掺碳 $GaAs/Al_{0.37}Ga_{0.63}As$ 在表面下三个不同深度处的界面上扩散系数 D 随 $1/kT$ 的变化图。每个测量点体积为 $10^{-19}cm^3$ 的区域。显然，互扩散系数的大小及掺合激活能随深度强烈地变化。由于在 GaAs/AlGaAs 和 HgCdTe/CdTe 系统中均观察到了这一特性(Kim 等，1989，1990a，b)，所以很可能互扩散系数对深度的依赖关系是普遍的效应。图 8-14 中更清楚地画出了 $\ln D$ 作为界面深度的关系曲线。在较低的温度下(例如在 700℃，尤其在 650℃)，$\ln D$ 最初随着离表面距离的增加线性地减小，但超过某一临界深度后则呈指数下降。

已证明这个效应与退火时从试样表面注入的点缺陷有关，特别是原生点缺陷(填隙原子或空穴)的存在加速了这些系统中的互扩散，原生缺陷浓度在生成态试样中常常是微不足道的。为了产生互扩散，必须在退火时从试样表面注入原生缺陷。互扩散系数是所研究的特定界面上缺陷浓度的灵敏函数，因此可用于研究多层系统中原生点缺陷扩散的微观过程。实际上，它有可能给出原生缺陷(间隙原子或空穴)的生成能和迁移能与它的电荷状态的关系式。

· p. 400 ·

回到互扩散上，可得到两个要点。第一，互扩散系数随深度强烈变化，因此只有对于已知深度的单个界面，这个参数的测量才有意义。第二，界面的稳定性也是随深度变化的，因

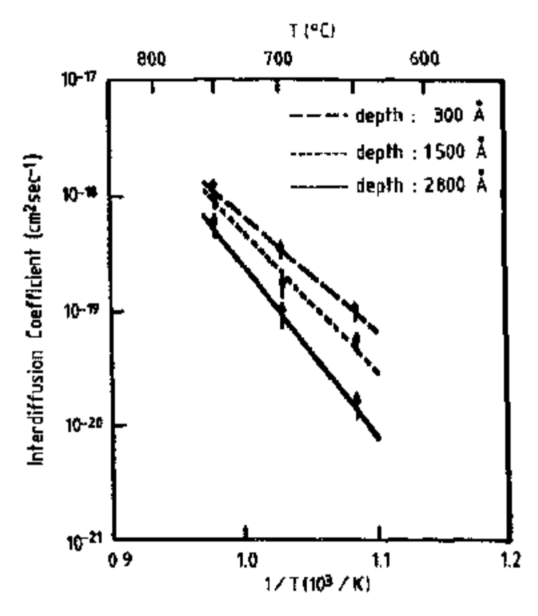


图 8-13 在三个不同深度处的掺碳 GaAs/$Al_{0.37}Ga_{0.63}As$的界面上扩散系数 D 随 $1/kT$ 的变化图

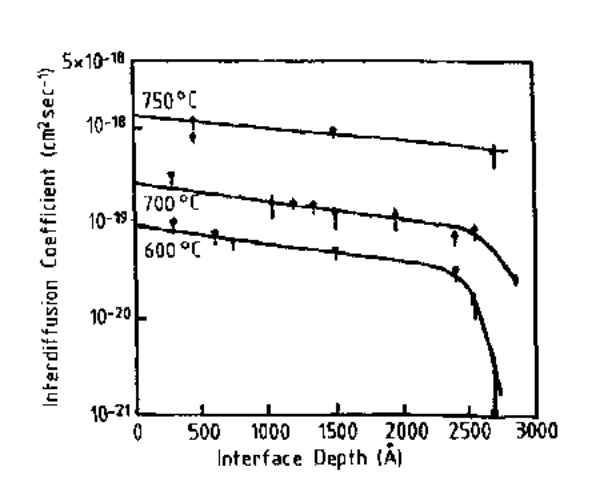


图 8-14 掺碳 $Al_{0.37}Ga_{0.63}As$ 界面在三个不同温度下，$\ln D$ 与界面深度(z)的对应关系

此层的深度必须被认为是现代器件制造中的一个重要设计参数，当互扩散也依赖于浓度时，这个效应具有格外的重要性，会导致低温下的强烈掺合(Kim 等，1990a)。这些现象强调了从微观研究远离平衡态系统的弛豫的重要性。

8.3.3.2 离子注入引起的掺合

当高能粒子穿过多层不均匀的固体薄膜，会在固体中留下足够的能量从而导致掺合，甚至在很低的温度下也一样。运用化学成像技术，有可能探测单个高能离子引起的掺合。

考虑 GaAs/AlAs 多层系统，温度保持 77K，注入 320KeVGa^+离子，剂量为 5×10^{12} cm^{-2}，大约界面上每 2000 Å² 面积上一个离子。图 8-15 是二个相邻 AlAs 层中 50 Å 厚的未注入的 GaAs 层的化学晶格映象，同时也给出了每个界面上的组分分布。GaAs 层处于表面下 1400 Å 处，因此接近于以后离子注入产生最大损伤的深度。生长的方向是从下至上，以后的离子注入方向是从上至下。图 8-15 分布图上的每一点代表注入前给定原子面上 1μm 段上的平均组分。GaAs 层的上下界面(A 和 B)显示出了很好的横向均匀性，并可以用相同的特征宽度 L 来表征($L_A=2.4\pm0.1$ Å，$L_B=2.7\pm0.1$ Å)。

• p.401 •

在 $5\times10^{12}cm^{-2}$注入剂量后，对分别处于表面下 1000 Å 和 1700 Å 深度的界面的化学分析表明在上界面上发生了显著的掺合，虽然平均每 2000 Å² 的界面上只有 1 个 Ga^+离子通过。在上界面上的掺合是不均匀的，显示出很大的波动。图 8-16 给出了界面上相邻为 50 Å 的三个部分的浓度分布。分布图 a 和 c 表现出相似的掺合程度，用宽度 L 约为 6.2 ± 0.2 Å 表征，而分布图 b 则用 $L=1.6\pm0.2$ Å 来表征。

运用 TRIM 程序来模拟上述实验条件下的注入运动学，可看到单个Ga^+离子的注入会产生约 50 Å 宽的损伤痕迹。定性地看，这与所观察到的界面上掺合程度的起伏相一致。在高剂量($1\times10^{15}cm^{-2}$)注入以后，界面上的掺合是均匀的，因而由单个高能离子通过引

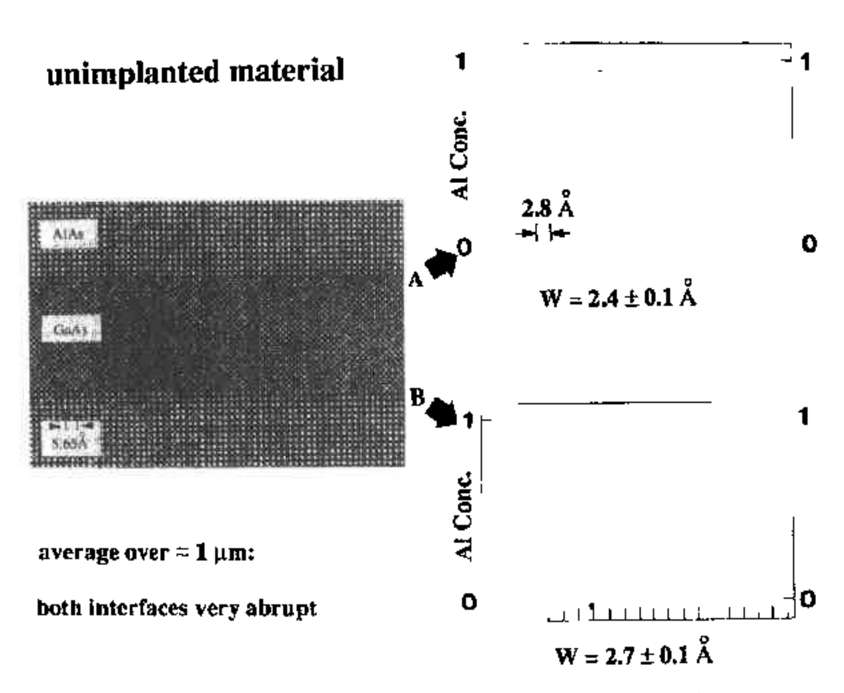


图 8-15 二个相邻 AlAs 层中 GaAs 层的化学晶格映像及相应的组分分布(生长的方向是从下至上)。同时给出了标准偏差值

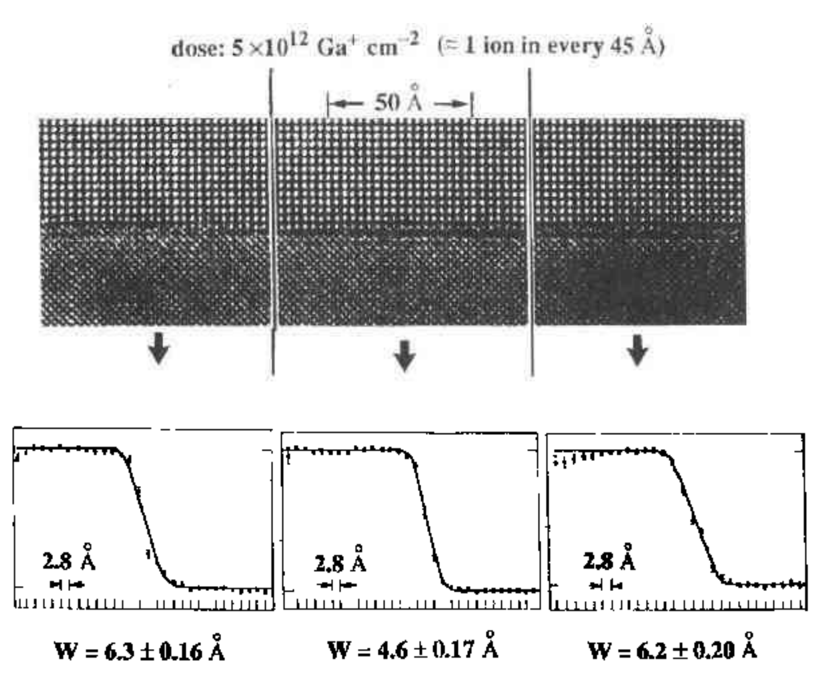


图 8-16 注入能量为 320keV,剂量 ...

8.3.4 小结

目前，最完美的和最广泛应用的界面是那些晶格匹配、赝共晶体的、单晶结构的、只是组分不同的固体间的界面。在 8.3 节中，我们试图概括定义这类化学界面的概念，得出了二个最重要的概念。第一，用界面的粗糙度谱来定义界面，即将界面起伏的幅度表示成空间频率的函数是最简便的；第二，当形成界面的其中一种材料是随机合金时，不可能在原子的水平上确定界面结构。只有确定界面的尺度远大于随机合金的起伏，才可以恰当地确定一个界面。

• p. 402 •

实际上，任何技术只能探测粗糙度谱的一小部分，这个"窗口"在高频端受技术的空间分辨率限制，低频端则受观测区域的限制。此外，技术具有的本征尺度，例如发荧光的激子直径以及输运的费米波长，在决定可以被最灵敏探测的界面粗糙度的波长时，起主要的作用。

为了得到界面结构的实际印象，需要较大频率范围内的信息，因此需要整理由各种技术产生的数据。用岛的大小来描述界面的方法实质上是试图用单个频率成分来代替实际的粗糙度谱，这种想法太理想化以致一点也不现实。

化学界面和多层膜是远离平衡态的系统，能够通过与点缺陷的互作用得到弛豫，因而可通过适当的工艺来改善其特性以满足器件应用的要求。另外要强调的是，化学界面可以用来跟踪点缺陷的轨迹，从而提供决定固体基本结构激发过程的微观机理。

8.4 失配、同构系统间的界面

虽然现在能生长由相同的（或非常相近）晶格常数材料组成的非常完美的半导体异质结构，但是形变层的外延，即把不同晶格参数的材料合成单晶结构，仍然在发展。本节我们将概括在研究和解决晶格失配生长中特殊困难的最新进展。然而需要强调的是，这是一个从感觉到理论正在不断飞速发展的领域。尽管如此，我们仍然想强调那些被广泛承认和有持久力的概念模型。另外对有些争论、最新的实验或理论的讨论也是如此。

8.4.1 基本原理－膜的临界厚度

外延层可以生长在具有不同晶格常数的衬底上，在临界外延层厚度 h_c 以下，外延层材料沿用平行于界面平面的衬底晶格常数。这导致了界面上的双轴应变，大小为 $\varepsilon=(a_e-a_s)/a_s$，其中 a_e 和 a_s 分别为外延层和衬底的体晶格常数。根据经典的弹性力学理论，这将引起一个大小为 $\varepsilon(1+v)/(1-v)$、垂直于界面的（四方的）形变，其中 v 是外延层材料的泊松率（横向变形系数）。对典型值 $\varepsilon=10^{-2}$ 和 $v=1/3$，这意味着外延层晶胞有 2% 的四方形变。这种原子键的形变会造成外延层中的巨大弹性应变能，特别是在许多半导体的强方向性共价键中。（我们假设这儿及随后的讨论中衬底是无限厚的，晶格失配形变完全由外延层来调节）。对小于 h_c 的外延层厚，界面原子位置和它们的体位置相对较近（就像上一节中讨论的同构的、晶格匹配的界面那样），但是由于原子键张拉和切变，外延层上原子的小移位将产生高的配位能。

界面的双轴应变会导致大小为 $\sigma_\varepsilon=2\varepsilon G(1+v)/(1-v)$ 的双轴应力，其中 G 是外延层的切变模量，对 $\varepsilon=0.01, v=1/3, G=5\times10^{10}$Pa 的典型情况，我们可得出应力为 2GPa，除了金刚石结构之外，这一应力大大超过了普通加力方法施加于体样品之上所产生的应力。

存在于外延层中的弹性应变能提供了消除应变的强大驱动力，这可通过在界面引入失配位错，减小平均键形变，从而允许外延层向它的体(无应变的)晶格参数缓变。如果位错伯格斯矢量有一个平行于界面平面、垂直于它的线方向、大小为 b_p 的固定分量，将产生一个 $\Delta\varepsilon=b_p/p$ 的净的应变减轻量，其中 p 为失配位错之间的平均距离。这些位错一般处在两种材料的界面上或界面附近。

实际上，我们感兴趣的大多数半导体是金刚石立方(dc)或闪锌矿(zb)结构。在这些结构中，主要的滑移面系是{111}面集。考虑一般的(100)界面方向，这些滑移面沿着由[011]和[0$\bar{1}$1]正交的方向与界面相交。因此这些失配位错的伯格斯矢量在界面上形成一

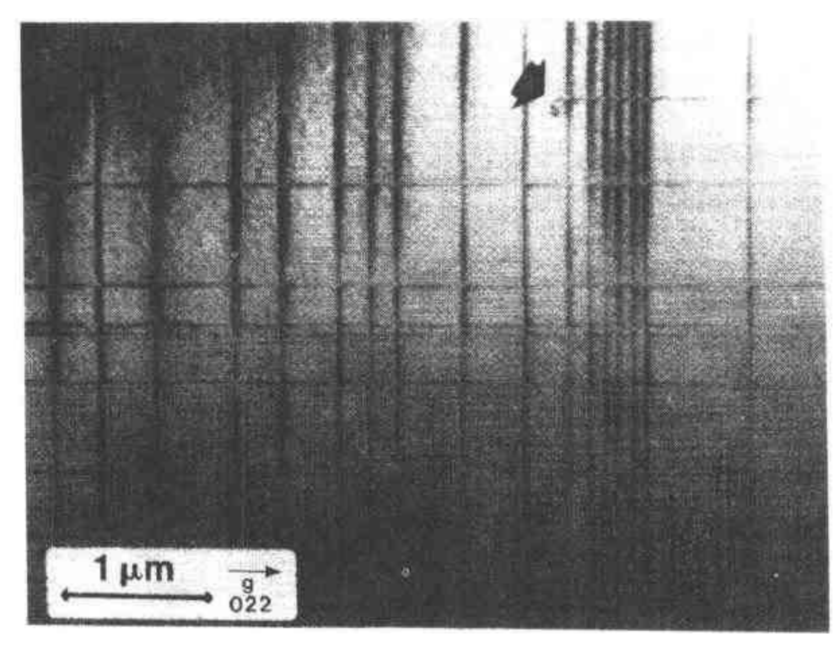


图 8-17 $Ge_{0.15}Si_{0.85}$/Si(100)界面上正交失配位错阵列的 TEM 平面图，箭头所指为螺旋位错

正方形的网格，如图 8-17 所示。在 dc 和 zb 结构中完整位错的伯格斯矢量几乎是不变的 $a/2\langle011\rangle$类型，是这些结构中最小长度的晶格平移矢量(图 8-18)。这些位错可以是侧滑的，其伯格斯矢量在(111)滑移平面内，或者它们也可以是固定的，其伯格斯矢量在界面平面内。位错用伯格斯矢量和它们的线方向的夹角来表征，因此对一个(100)界面来说，可侧滑的位错是 60°型的，而固定的位错是 90°型的。60°位错具有刃位错和螺旋位错混合的特征，并采取相对快的侧滑移方式运动，它们在界面上的投影长为 $a/(2/$

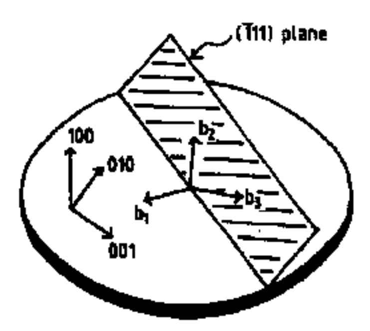


图 8-18 对应在 dc 或 zb 结构材料中的一个{111}滑移面，在(100)界面处的失配位错伯格斯矢量的可能方向

$\sqrt{2}$)。90°位错方向是刃型的，它在界面上的投影为 $a/\sqrt{2}$，虽然它消除应力的效率为60°型位错的2倍，但后者却起着主要作用，因为它们可以通过滑移来运动，而刃位错必须通过相当慢的攀移过程来移动，涉及到点缺陷的大量运输。

对典型值为 $\varepsilon=0.01$，$a=5.6$Å，$b_p=2.0$Å的60°位错，我们预计对应于晶格应变的完全弛豫的平均位错间隔为 $p=200$Å，这将在界面上叠加一个周期为 p 大小为0.2倍原子键长的准周期性干扰(Hirth,lothe,1968)，严重影响界面的结构。考虑界面位错线的二个正交方向(对(110)面为[011]和[$0\bar{1}1$])，p 的规定值将需要每平方厘米界面上的位错线长度为 10^4m，或者直径为10cm的圆片上的位错线长为 10^6m!

· p.404 ·

尽管在赝同晶的晶格失配系统中，存在相当高的应力和弹性应变能，但是在超过外延层临界厚度 h_c 前，这些巨大的位错长度无能量方面的优势。这是因为位错具有一个本征能量，这个本征能量由位错中心很高的形变(因为原子键所受的干扰超过虎克定律极限，所以经典弹性理论不成立)以及中心区域外围材料中径向递减的应变场(经典弹性理论可以适用)引起。因此临界厚度可以定义为位错阵列的能量等于存储在应变外延层中的弹性应变能时的厚度。这个概念是Frank，van der Merwe和同事们计算临界厚度方法的基本点(Frank，van der Merwe，1949a，d；van der Merwe，Ball，1975)。在这种方法中，界面上失配位错阵列的能量相对于平均位错间隔被减至最小，这是间接的，因为在更高的位错密度情况下，必须考虑位错应变场交叠引起的互作用能。尽管从理论上可以给出位错密度相对于外延层厚度的关系函数，但实际上必须用数值方法，只有在非常薄和非常厚外延层的极限下才可以得到解析表达式。

· p.405 ·

从外延层中应力这个角度上，也许易于在概念上理解应变转化成位错的过程。增加某一个界面位错线的长度将会由于位错本征能量的增加而导致产生一个背应力，这个恢复应力作用在从界面穿过外延层到外延层表面的位错段上，被不严格地称为位错线强度 σ_T，(注意这种"穿过"支路的存在是一个位错的基本几何特性，位错的界面部分不能简单地终止在晶体内，而必须终止在自由表面或其它与缺陷相关的节点上)。作用应力和恢复应力是相等的，即 $\sigma_\varepsilon=\sigma_T$ 是Matthews和Blakeslee(MB)临界厚度模型的本质(Matthews，1975；Matthews，Blakeslee，1974，1975，1976)(图8-19所示)。这样就得到了作用应力和恢复应力的标准表达式(Hirth，Lothe，1968；Matthews，1975；Matthews，Blakeslee，1974，1976)：

$$2S\varepsilon\frac{(1+v)}{(1-v)}G=\frac{Gb\cos\varphi(1-v\cos^2\theta)}{4\pi(1-v)h_c}\ln\left(\frac{ah}{b}\right) \tag{8-1}$$

等式左边本质上是 σ_ε，S 为将作用应力分解到滑移面上和位错伯格斯矢量上的几何因子，等式的右边项是位错线强度，其中 θ 角为位错线界面法线和它的位错伯格斯矢量之间的夹角，φ 为滑移平面和界面法线之间的夹角，h_c 为临界外延层厚度，b 是位错伯格斯矢量的大小，α 是与位错核心能量大小有关的因子。在 σ_T 表达式中，S，θ 的值以及对数项的确切形式

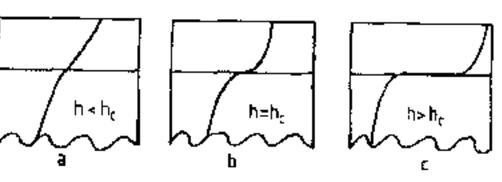


图8-19 临界厚度的Matthews-Blakeslee力学平衡模型

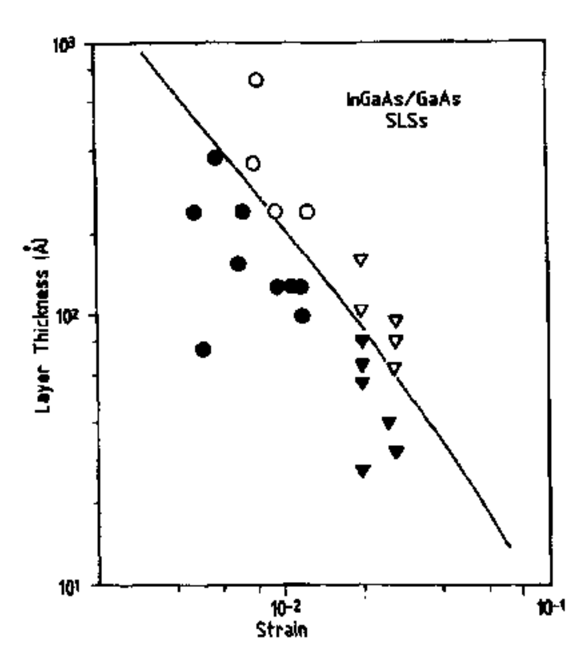


图 8-20 $In_xGa_{1-x}As/GaAs(100)$系的临界厚度数据(实点对应位错结构,空心点对应无位错结构)。实线是 Matthews-Blakeslee 模型的计算值(Fritz 等,1985)

都与结构有关,α 的确切值是未知的(原子论计算得到典型的估算值:从金属中的 1 到共价键半导体中螺型位错的 4,刃型位错的 6(Hirth,Lothe,1968))。不管怎样,MB 模型从概念上表达了正确的外延层厚度的确定,在这个外延层厚度下,有利于原先存在的位错的移动,以便产生额外的界面失配位错线长度。

对Ⅲ—Ⅴ族化合物半导体,实验确定的临界厚度和 MB 模型吻合得相当好(Fritz 等,1985; Gourley 等,1988; Temkin 等,1989),图 8-20 给出了 $In_xGa_{1-x}As/GaAs$(100)系的一个例子。然而,Ge_xSi_{1-x}/Si(100)系中临界厚度的许多组测量值表明 h_c 的实验值基本上大于 MB 模型的推算值(图 8-21)(Bean 等,1984;Kohama 等,1988;Tsao 等,1987)。这意味着在 Ge_xSi_{1-x}/Si 共价键系中存在很大的亚稳态范围,而这正是离子键和共价键混合的Ⅲ－Ⅴ族化合物所缺少的。

• p.406 •

失配位错的成核、传播和相互作用的速率是有限的,所引起的应变弛豫运动也是受制约的,这可以理解亚稳态区域存在的原因。虽然 MB 模型可以精确地估计首次发生界面位错移动时的外延层厚度,但它没有提及从应变外延层向弛豫外延层发生转变的时标。在一篇富有创意的论文中,Dodson 和 Tsao(DT)(1987)首先尝试建立精确的应变层中的运动弛豫率的模型。他们假设位错的传播速度与外延层过剩张力 $\sigma_{过剩}=\sigma_\epsilon-\sigma_T$ 成正比,且受限于 Peierl 势垒上的热激活:

$$v = v_0(\sigma_\epsilon - \sigma_T)e^{-E_V/kT} \tag{8-2}$$

其中,v_0 是常数,E_V 是滑动激活能。通过详细模拟体半导体中的位错移动,可以证明这个等式(Alexander,Haasen,1968;Lmai,Sumino,1983;George,Rabbier,1987)。应该指出,对体材料的研究通常是得到比(8-2)式更复杂的应力-速度关系。一个更一般的关系式为

$$v = v_0(t)[\sigma_\epsilon - \sigma_T]^{m(T)}e^{-E_V(\sigma_\epsilon-\sigma_T)/kT} \tag{8-3}$$

位错速度 v 为温度 T 的函数。指数项 $m(T)$的大小一般为 1.0 到 6.0(George,Rabier,1987;Alexander,Haasen,1968),应力的大小为几十到几百 MPa。有实验证据表明,当作用应力接近 GPa 时,激活能 E_V 将变得与应力有关(George,Rabier,1987;Kuesters,Alexander,1983;Dodson,1988),Dodson 也在理论上预测了当过剩应力接近材料的 Peierls 应力时的这种效应。

• p.407 •

(8-2)式是稍作 DT 近似的简化式,预计可用于半定量分析,至少在中等晶格失配和生长温度的体系中有效。在 DT 模型中,弹性应变弛豫的主要特征如下:失配位错的初始

来源被认为是衬底或外延层中的原生缺陷，就如最初由 Matthews 和 Blakeslee 提出的那样(1975 年)。在生长过程中，当超过临界外延层厚度时，位错的能量优势变得有利于向界面平面扩展，从而增加失配位错线的长度。对只是稍大于 h_c 的外延层厚度，过剩应力和位错速度均很小，因此应变弛豫的最初阶段是缓慢的，界面位错密度也保持很低。当外延层厚度增加至大体上超过它的临界值时，过剩应力和失配位错速度将显著增加。在原始的 DT 表达式中，也说明了由于位错倍增的关系，激活的位错源密度将增加，因此应变消除的速率将增加直到产生足够的界面位错线长度从而显著地降低过剩应力，以及随着外延层厚度的增加，残余晶格失配逐渐接近于零。

图 8-21 中 $x<0.6$ 组分(超出这个组分，其它位错结构，例如刃型位错，将起作用，从而使理论上的 60°MB 曲线变得无效)的大亚稳态区域对应于潜伏期，在此期间位错速度和密度相对较低。就像 Fritz(1987)首先指出和 Courley 等(1988)从实验上证明的那样，临界厚度的实验测量主要依赖于所用技术的探测极限。典型的特性测量工具例如卢瑟福背散射谱(RBS)，X 射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)可以探测 10^3 ~ 10^4 分之一的应变弛豫。图 8-20 和图 8-21 中的实验曲线是用这种方法获得的，它们只是简单地描述了给定的、大小可测量的应变弛豫。由于 Si 基材料中的滑移激活能(约为 2eV)要比 GaAs 中的(约为 1eV)大 2 倍(George，Rabbier，1987)，所以它达到应变态的过程要慢得多。同样，Si 基原始的衬底缺陷密度也低 2 个数量级。Ⅲ-Ⅴ族材料快得多的应变消除过程使得 h_c 的 MB 预测值和实验测量值能较好地吻合。

通过引入(8-2)式来估计最初的源位错密度和位错倍增机制，Dodson 和 Tsao(1987)用他们的动力学模型预测了 $Ge_xSi_{1-x}/Si(100)$ 系统的临界厚度。从体材料测量推得位错滑移激活能在 Si 中为 2.2eV，在 Ge 中为 1.6eV，(8-2)式中的速度系数和位错倍增率通

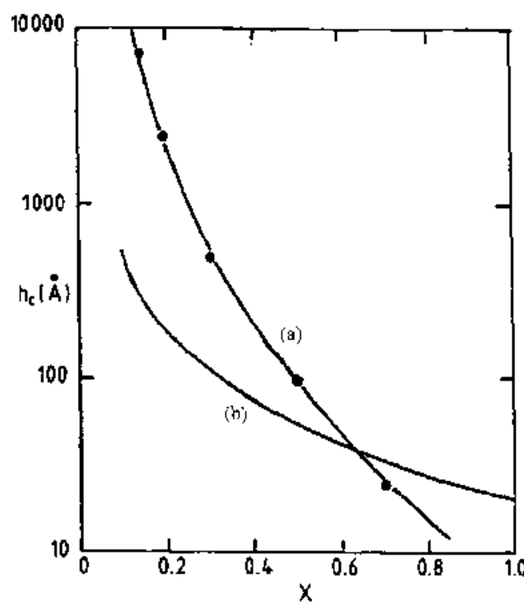


图 8-21 500℃下生长的 $Ge_xSi_{1-x}/Si(100)$ 系的临界厚度实验值(Bean 等，1984)，同时画出了 Matthews Blakeslee 模型的计算值。(a)点划线为 550℃时的实验值；(b)实线为 $a/2\langle110\rangle$ 滑移位错的计算值

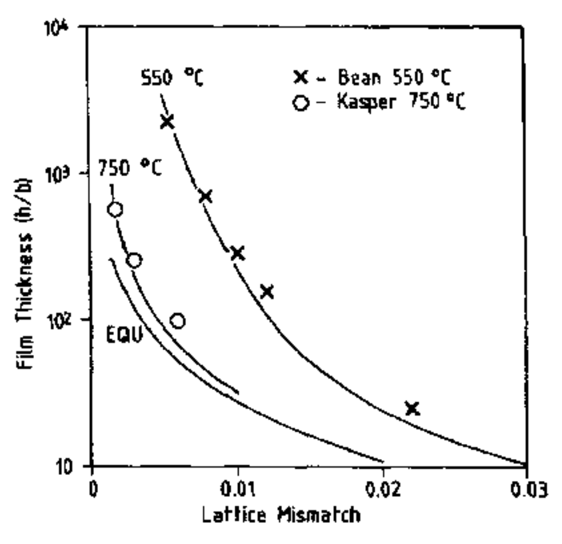


图 8-22 $Ge_xSi_{1-x}/Si(100)$ 系中临界厚度的实验值与 Dodson Tsao 模型计算值的比较(Dodson and Tsao，1987)。实验数据摘自 Bean 等(1984 年)(MBE 生长温度 550℃)和 Kasper 等(1989 年)(MBE 生长温度 750℃)的工作。图中给出了 Dodson Tsao 模型在两种温度下的计算值，同时给出了平衡临界厚度值(标为 EQU)

过实验数据拟合得到。图 8-22 给出了这种模型的结果,图中假设用来测量临界厚度的实验技术的灵敏度为应变弛像的千分之一,实验和理论得到了相当好的吻合。因此有限应变层弛豫的动力学概念看起来是牢固地建立了。

• p. 408 •

8.4.2 实验结果

8.4.2.1 实验方法

许多实验方法已用于探测晶格失配外延中应变弛豫期间的界面结构变化过程,关于失配位错成核、传播和互作用机制细节的实验认识已开始形成。MeV 范围内 He^+ 离子的沟道效应是探测应变弛豫程度的强有力工具,因为它对由于外延层中的四方形变引起的外延层和衬底中沟道效应轴线的微小不同敏感。(这个形变使得给定的一系列晶格平面和界面平面不平行,从而使外延层和衬底略微不同,Fiory 等(1984 年))。X 射线衍射可以直接测量二种材料晶格常数的不同,也可以测量外延层的四方形变。虽然反射高能电子衍射(RHEED)的灵敏度不如前面两种方法(Whalen,Cohen,1990),但它可以在线探测 MBE 生长的晶格常数变化。光学和电荷敏感成像方法例如光荧光显微镜(Gourley 等,1988)和电子束感应电流(EBIC)(Kohama 等,1988)可以揭示很低密度的电学和光学缺陷,也许可以低至 $1cm^{-2}$。它们一般不能分辨间隔小于 1 微米的缺陷,然而,它们是高分辨率成像方法例如 TEM 的补充。

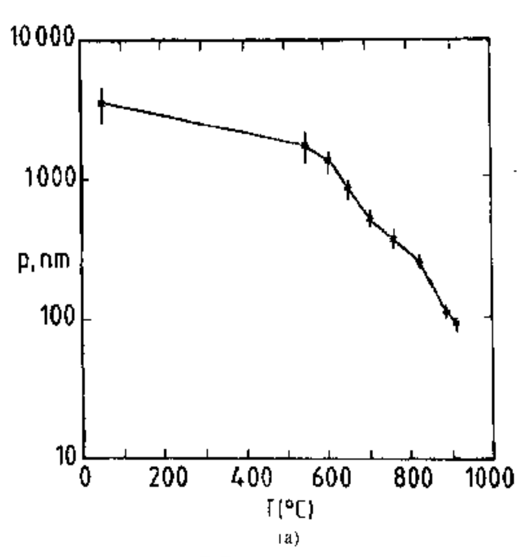
透射电子显微镜也许是研究位错微结构和更详细的应变弛豫过程的最有效的方法,这是因为 TEM 可以分辨间隔只有数十埃的单个位错。每个位错所成像的对比度能灵敏地反映出它周围应变场的大小和对称性,通过标准方法,可推算出每个位错的伯格斯矢量(Hirth 等,1977),这种方法的主要缺点是不能探测应变的初始阶段。为保证电子透明度(典型的入射电子能量是几百 kV 的量级)所作的标准试样的减薄工艺使观察区域只有几十平方微米,这限制了最小可探测的位错密度为 10^5—10^6cm^{-2}。

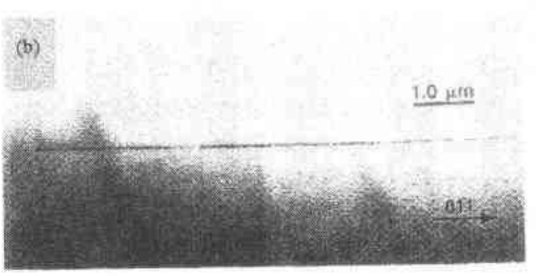
• p. 409 •

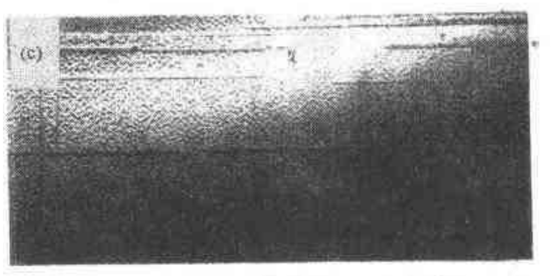
为了了解界面位错线长度增加而导致应变弛豫的总过程,有必要详细地了解位错成核、传播和互作用过程。这些个别的过程合并产生总的弛豫动力学的方式强烈地依赖于应变的尺度大小和所考虑的异质结构的几何尺寸。传统的非在线特性测量技术例如 RBS、XRD 和 TEM 容许应变弛像的大小作为外延层厚度的函数来确定。这可以用生长许多不同外延层厚度的样品来达到产生一系列生长过程中快照的效果,这揭示了位错成核、传播和互作用的综合效应。TEM 成像方法也容许分析每一快照中位错的详细的显微结构,这可以从理论上推知有关位错分离过程的信息。许多小组的 TEM 观察表明应变弛豫过程的细节是非常复杂的。例如,在许多系统的宽广范围内,缺陷的微结构从处于较低晶格失配度(≈2%)的 60°位错的期望正交阵列变化到处于较高失配(>2%)的 90°位错的无序阵列(Chang 等,1988;Kvam 等,1988)。这种转变一般伴随着更短的平均位错长度和密度更大且分布更不规则的位错分布。对衍射成像方法或更低空间分辨率的成像方法,这种详细的微观结构变化将是不明显的。

8.4.2.2 生长后的应变弛豫

在晶格失配系统中的一个重要问题是热稳定性。就像前面讨论的那样，有限的位错成核和传播速率容许生长的晶格失配薄层大大超过MB临界厚度，而只有局部的(通常是可以忽略的)晶格应变弛豫，特别是在Ge_xSi_{1-x}/Si系统中。由于这些结构在生长后的退火中会产生新的缺陷或使已存在的缺陷扩展，这将导致进一步的应变弛豫，图8-23给出了在550℃下生长的350 Å厚的$Ge_{0.25}Si_{0.75}/Si(100)$结构的退火情况。







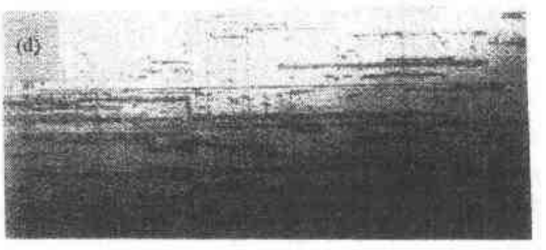


图8-23 350 Å厚的$Ge_{0.25}Si_{0.75}/Si(100)$结构的在线TEM弛豫作为退火温度的函数图(在每一温度下退火4分钟)，p值是失配位错间的平均距离。(b)—(d)为应变结构的TEM映像平面图，退火温度分别为550℃，750℃和900℃

生长后的热弛豫可以极大地限制失配系统的实际应用。器件所要求的薄层厚度也会超过临界厚度，这将导致生长过程中形成相当大的位错密度，即使采用相对低的生长温度(例如550℃温度，数据如图8-21中所示)，从而有可能将位错密度减小到可接受的程度，但随后的处理也会导致位错密度不可接受地增加。由于这些理由，了解生长后退火过程中的弛豫机制和外延层生长过程同样重要，生长后的弛豫也提供了研究失配位错的实验机会。

8.4.2.3 在线透射电子显微镜实验

• p. 410 •

通过亚稳态薄膜在TEM中的退火，已可能直接观察失配位错的动态过程(Hull, Bean, 1989a, b, c; Hull等, 1989a, b)。基本的实验结构见图8-24。参看图8-21，我们采用550℃MBE生长的组分范围为$x=0.15$到0.35的$Ge_xSi_{1-x}/Si(100)$结构，它们处于h_c的实验曲线和MB曲线之间。原来期望这些结构将通过失配位错的产生达到弛豫，但是在生长过程中的动力学阻止了弛豫的产生。TEM中的在线退火允许界面位错的产生可以被实时观察。

就像在图8-24中说明的那样，这些实验是在平面图结构中进行的(电子束几乎垂直于界面平面)，因为在截面图中(电子束平行于界面平面)，通过裸露界面的表面扩散也许起了主要的作用。在平面试样中，必须十分地小心，以避免严重违反刚性衬底近似。这要

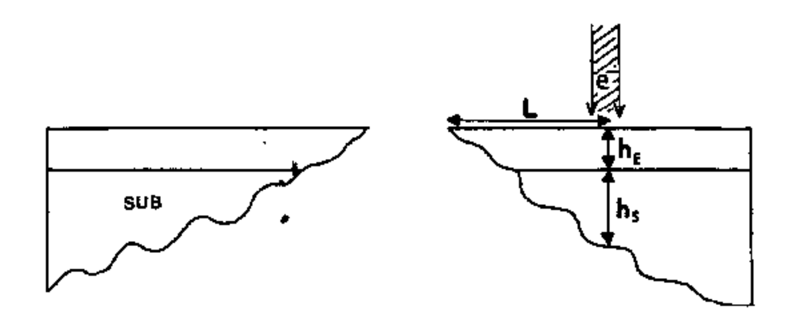


图 8-24 在线透射电子显微镜弛豫实验的实验结构图

求在所观察的区域上,Si 衬底的厚度要显著大于 Ge_xSi_{1-x}的厚度(Hull 等,1988)。如果我们假设适合于所采用的 200keV 电子的最大的试样厚度为 1—2μm,希望至少保留比 Ge_xSi_{1-x}的厚度大一个数量级的 Si 的厚度。这将使用于定量分析的外延层厚度限制在 1000 Å 的数量级。

为了详细地了解界面从相干应变转变为位错的机制,我们必须单独地考虑位错是如何成核、传播和相互作用的,现在将考虑其中的每一过程。

8.4.2.4 位错成核

• p. 411 •

应变系统中的一个重要问题是存在于弛豫薄层中非常高的缺陷密度起源的性质。除非存在充足的高密度的成核源,界面将永远也不能弛豫到它的平衡态,这样一来,系统的弛豫就是受成核限制的。就像前面讨论的那样,为了消除 10cm 圆片上 1%的晶格不匹配,需要大约 10^6 米的位错线密度。Matthews 和 Blakeslee 最初假设这些缺陷起源于衬底——一个对 70 年代初期的Ⅲ-Ⅴ族圆片比对今天的 Si(或甚至 GaAs)衬底来说更实际的假设,对 $N\text{cm}^{-2}$的衬底缺陷浓度,上面的分析暗示存在一个平均的(直的)位错长度 L,大约为 10^4cm^{-2}。在一直径为 10cm 的圆片上,L 的最大值显然为 10cm,从而给出 $N \approx 10^3\text{cm}^{-2}$。现代的 Si 和 GaAs 衬底分别有 10^1—10^2 和 10^3—10^4cm^{-2}的衬底螺旋位错。因此很显然要求有失配位错的其它来源。

在应变系统中,有三大类失配位错源起作用:(1) 倍增机制;(2) 在生长中或者由衬底的不均匀性产生的异质源;(3)同质源。倍增机制特别令人感兴趣的是可以显著地减小所要求的位错源密度,以及在半导体中引起弹性形变(Alexander,Haasen,1968;George,Rabier,1987)。有一个例子,Hagen 和 Strunk(1987)已根据相等伯格斯矢量的位错相交提出了这种倍增机制。实际上,在镜像力的作用下,交叉位错从界面向表面滑移,并和自由表面相交形成新的位错段,这个过程可以重复地进行,从而产生具有相等伯格斯矢量的平行位错束。这种机制的最初报道是在 Ge/GaAs 系统中(Hagen,Strunk,1978),随后在 InGaAs/GaAs(Chang 等,1988)和 GeSi/Si(Rajan,Danhoff,1987)系统中也有报道,虽然其它小组(包括我们小组)一直未能在 GeSi/Si 系统中观察到这种机制。实际上,对 Hagen-Strunk 机制的详细研究认为这种机制只是在很窄的外延层厚度和应变范围内起作用(Eaglesham 等,1989),难以将它想象为失配系统中的一个无处不在的和有效的失配位错源。

由 Tuppen 等(1990)对($x<\approx 10\%$)的 Ge_xSi_{1-x}/Si 系统相对较厚的薄膜的精细腐蚀实验表明，在应变弛豫的早期阶段，存在非常高效的倍增机制。有趣的是，倍增现象和位错交叉没有联系，却归因于各种 Frank-Read 机制(参看 Hirth，Lothe，1968)。

• p.412 •

所谓同质成核，我们认为成核点不和晶格上任何特殊的点及缺陷相关。如果有这样的点，那么它们将以很高的浓度存在。许多作者(Hull，Bean，1989a；Eagleshan 等，1989；Matthews 等，1976；Fitzgerald，1989；Fitagerald 等，1989)已研究了薄层内完全的位错环路和自由表面处的半环路具有低的位错线长度(从而低的本征能量)，因此一般认为表面成核起主要作用。总的系统能量计算可以通过位错的本征能量、释放的应变能及表面处产生或被破坏台阶的位能之间的平衡关系求得，如果表示成环的半径 R 的函数，则

$$E_{total}=E_{loop}-E_{strain}\pm E_{step}=AR\ln(R)-BR^2\pm CR \tag{8-4}$$

位错内能 E_{loop}以 $R\ln R$ 变化，在 R 值小时，它起主要作用，而释放的应变能 E_{strain}以 R^2 变化，从而在 R 值大时起主要作用。就像图 8-25 所示的那样，总的系统能量在临界环路半径 R_c 处达到最大值，然后开始下降。数值 δE 代表了环路成核的激活势垒，对于应变$<\approx 1\%$的系统，典型值很高(几十到几百 eV)，依赖于特定系统的弹性模量，但对在经典的晶体生长温度下，应变$\approx 2\%$-4%的系统，这种势垒似乎是可以超过的，因此，同质表面半环的成核可以作为高度晶格失配系统中非常有效的失配位错源，但是在失配程度低的情况下不起作用。

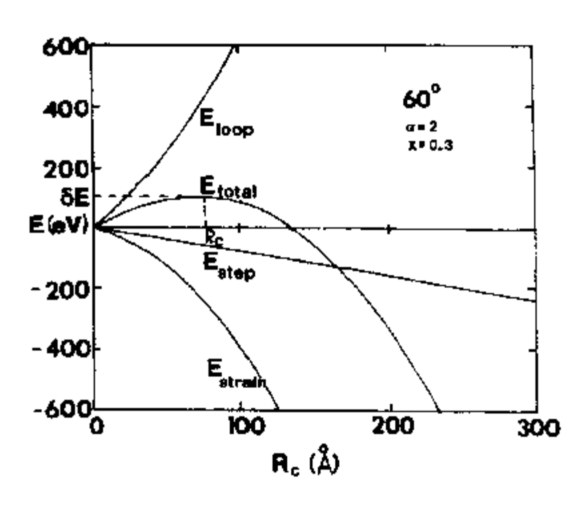


图 8-25 $Ge_{0.3}Si_{0.7}/Si(100)$系中自由表面处的位错半环路成核能与环路半径 R 的对应关系图。在临界环路半径 R_c 处，总的系统能量达到最大值 δE

在低失配体系中，应变系统被限制在由生长不均匀性引起的异质位错源上(微状颗粒，残留的衬底表面沾污，沉淀物，层错等)，这些可以局部地产生位错成核所需要应力。尽管每一个源可以产生位错(但不是任意大的数目，因为这将受局部位错密度将局部应力减到零的限制)，但这些源的浓度估计相当低(大约在 10^2 --10^4cm^{-2}的范围)。低应变系统中有效的成核位置的缺乏与低晶格失配系统中经常观察到的薄层厚度在大范围内呈亚稳态是一致的[例如在 $Ge_xSi_{1-x}/Si(100)$系统中，如图 8-21 所示]。

8.4.2.5 位错传播

• p.413 •

应变系统弛豫过程中，单个位错的速度可以从 TEM 弛豫实验现场录像图中测量到(参看 8.4.2)。尽管我们知道位错速度会受 TEM 观测过程中的电子辐射的影响(特别是Ⅲ-Ⅴ族化合物)[例如 Kuester 等(1985)]，但我们并未观察到电子辐射中的存在与否对位错速度任何有规律的影响，估计因为引起缺陷移动的主要动力是巨大的过剩应力，以及我们一般观察时的电子辐射强度低于 Si 中能观察到增强滑移速度的强度(Maeda 等，

1991)。对图 8-23 中拍摄到的结构,测得 550℃下的位错速度数量级为 1μm/s,与从体半导体中低应力区得到的外推吻合较好(Alexander,Haasen,1968;Tmai,Sumino,1983;George,Rabier,1987),外推时假设位错速度与过剩应力之间是线性关系。在更高退火温度下,这个结构中位错速度的增加比体 Si 和 Ge 中位错滑移激活能预测的(Hull 等,1989a,b)要慢得多,在 550℃—800℃的温度范围会产生约为 1.1±0.2eV 的激活能。最近的实验表明大部分激活能的降低是由于位错的互作用导致了其速度在较高温度时的下降(参看下面),在此情形下,薄层弛豫程度更高,缺陷浓度更高,从而互作用几率更高。在较低温度下(约等于 450-550℃),相似结构中位错速度的 TEM 现场测量给出更高的激活能,范围为 1.6-1.8eV,仍然明显地低于体 Ge 和 Si 的线性内插值(对 $Ge_{0.25}Si_{0.75}$约等于 2.0eV)。已有人(Hull 等,1989a,b;Hull,Bean,1989c)提出非常薄的无盖 GeSi 层中激活能的明显减小或者是由于自由表面的扭折缺陷成核代替体内的成核(由于这些成核产生了位错滑移(Hirth,Lothe,1968)),或者是由于与应力有关的滑移激活能的降低(Dodson,1988)。Kuesters 和 Alexander(1983)也测量了体 Si 中的激活能,在 300MPa 时,只有 1.8eV。

Tupen 和 Gibbings(1989,1990)也测量了应变 Ge_xSi_{1-x}/Si(100)异质结构中退火时的位错速度,而这种结构中的位错成核点是通过外延层划痕得到的。在相当厚(约大于 1μm)、稀的($x \leqslant 0.2$),无盖的 Ge_xSi_{1-x}层中,发现位错速度与体测量值的推论很好地吻合,后者具有恒定前因子及激活能和组分的线性关系。这些趋势在掩埋 Ge_xSi_{1-x}薄层中得到重复,除非当薄层厚度小于约 0.5μm,位错速度随薄层厚度相应减小,就像 Hirth-Lothe(Hirth,Lothe,1968)的扭折缺陷成核和传播理论所预测的那样。

Houghton(1991a,b)已测量了由退火后的最长位错推断出位错速度,推导出了 Ge_xSi_{1-x}/Si 外延层,量子阱和超晶格($0<x<0.25$)中的激活能为 2.25eV,以及速度和过剩应力的平方定律关系[在(8-3)式中 $m=2$]。Hull 等(1991)已报道了有盖和无封盖 Si/Ge_xSi_{1-x}/Si 外延层中位错速度的大范围的 TEM 现场测量结果,观察到组分相对于应力的指数关系,以及相同的有盖和无盖结构中速度的明显不同。

• p.414 •

在类似 $In_xGa_{1-x}As$/GaAs 的化合物半导体系统中,因为较低的 Peierls 势垒,其位错速度将比硅基系统高得多,这在最初的 TEM 现场实验中得到了证实(Bonar 等,1990)。

最近,这种直接测量失配位错速度的能力有重要的意义,因为它改善了界面弛豫速率的实验测定方法,且可以与 Dodson-Tsao 动力学模型作比较。

8.4.2.6　位错互作用

必须考虑的最后的过程是位错互作用。一般地,它们将起限制应变弛豫的作用。一个位错中心周围的弹性应变场在其它位错上施加一个应力,产生的单位长度的位错间作用力为

$$F_{12} = k(\theta)\boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{b}_2 / R \tag{8-5}$$

其中,$k(\theta)$是依赖于角度的常数,$\boldsymbol{b}_1$ 和 $\boldsymbol{b}_2$ 分别是二个位错伯格斯矢量。对无限长平行的螺旋位错,例如,$k(\theta)=1/2\pi$。R 是两个互作用位错段的空间距离。

对平行的伯格斯矢量,位错间作用力为最大的排斥力,对反平行的伯格斯矢量,位错

间作用力为最大的吸引力，而对正交的伯格斯矢量，作用力则为 0。在平行伯格斯矢量的情况，位错间作用力的大小足以抵消 Dodson-Tsao“过剩应力”，$\sigma_e-\sigma_T$，从而驱使位错移动。因此位错可以互相钉扎，就像图 8-26 所说明的正交位错的相交那样。我们注意到 F_{12}和 R 成反比，较薄的层比较厚的层中更易出现位错钉扎现象，因为 F_{12}的大小更可能抵消沿着整个螺旋位错臂的过剩应力。有关这些概念的详细讨论可参见(Hull 和 Bean，1989b；Freund，1990)。

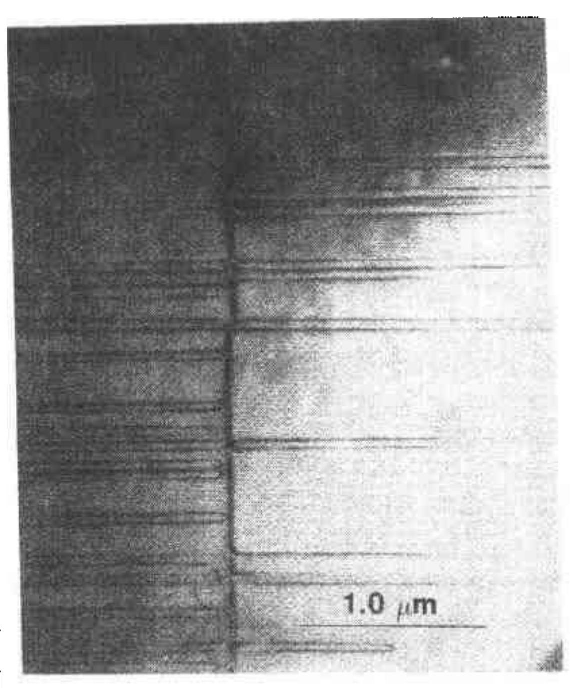


图 8-26 在 $Si/Ge_xSi_{1-x}/Si(100)$异质结构中，原先存在的正交缺陷(垂直方向)引起失配位错(水平方向)钉扎的示意图

位错钉扎机理的一个结论是在较高失配系统中有较高的螺旋型缺陷浓度。这是因为对给定的材料系统，晶格失配程度越高，发生应变弛豫的处延层厚度越小，因为位错钉扎现象更可能发生，形成失配位错的平均长度显著减小。为了达到一定量的应变弛豫(例如对给定的圆片尺寸，得到一定的界面位错线长度)，要求有更多的单独位错线，螺旋型缺陷浓度也相应增加(Hull，Bean，1989b)。

• p. 415 •

8.4.2.7 总的应变弛豫率

参看图 8-21 中 $Ge_xSi_{1-x}/Si(100)$系统，我们现在可以总结一下对于单外延层的应变弛豫过程的认识。图可以分成二个区域，$\varepsilon<\sim0.01(x<\sim0.25)$的低应变区和 $\varepsilon>\sim0.01(x>\sim0.25)$的高应变区。在低应变区域，失配位错在相对低浓度的异质位成核，在厚度大于平衡态临界厚度处的应变弛豫率相当地小，因此存在范围宽的亚稳态层厚度，特别是在较低的生长温度下。在高应变区域，成核对弛豫的限制并不严重，因为较高浓度的同质位处于激活态，因而，在这个区域，实验测量值和由平衡态预测的临界厚度值吻合得相当好。

在整个应变区，一定的位错速度限制了弛豫率，但是同样在 Ge_xSi_{1-x}/Si 系统这个特例中，这种效应在高应变区并不显著，这种因为在纯 Ge 中具有比纯 Si 更低的本征位错滑移激活能(在 Ge_xSi_{1-x}/Ge 系统中，当合金变得更加富 Si 时，滑移激活能将随应变的增加而增加)。

然而，在高应变区的位错互作用效应更大，这是因为发生应变弛豫的外延层厚度更小；就像上面说明的那样，互作用在较薄的层(几百埃的量级)中要比在较厚的层中更重要。这使得薄的，高失配的薄膜具有更好的热稳定性，因为钉扎现象阻止了独立位错线的生长，并产生较慢的应变弛豫率和较高的螺旋位错浓度。

所有上面的趋势都适用于化合物半导体(Ⅲ—Ⅴ，Ⅱ—Ⅵ)系统，但在二个应变区中的

差别不很明显。这是因为 Si 和 Ge 比其它半导体机械性能更硬，且具有更高的键合能。表面半环成核的激活势垒和外延层切变模量成正比，因而在越软的材料中越低。位错滑移的 Peierls 势垒也明显较低，从面允许位错在化合物半导体中移动更快，因此，形成的亚稳态区也相应较小。

8.4.2.8 双界面系统

掌握单界面上的应变弛豫机理是重要的，因为它代表了研究基本的失配位错过程的最简单的系统。然而在电子器件中具有实用意义的应变层结构往往涉及不止一个界面。例如最简单的高速异质结晶体管，就像调制掺杂场效应晶体管(MODFETS)或异质结双极型晶体管(HBTs)一般采用 A/B/A 界面序列(有适当的掺杂过渡)，B 为异质结外延应变层。因此在两个和多个界面系统中的失配位错过程是非常令人感兴趣的。

• p. 416 •

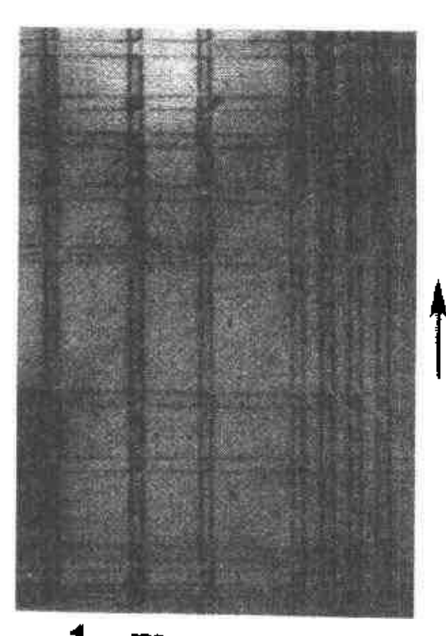


图 8-27 部分应变 $Si/Ge_{1-x}Si_x/Si(100)$ 异质结构中位错的微观结构，间隔最小的位错线对应 Ge_xSi_{1-x}/Si 中上、下底部界面同时弛豫的同一位错环中的一部分

在最简单的 A/B/A 结构情况下，预计在形成位错环时，顶部 B/A 和底部 A/B 界面将同时弛豫。如果只有底部界面是弛豫的，就像是单个 B/A 界面的情况，虽然 B 层有可能向它本身晶格常数弛豫，但是顶部 A 层将被强迫取同样的值，从而该层本身处于应变状态。因此，就像图 8-27 所说明的那样，二个界面一般同时弛豫。这一现象可通过 Matthews-Blakeslee 模型的简单改进来合理地近似：

$$\sigma_{过剩} = \sigma_{\varepsilon} - 2\sigma_{T} \qquad (8\text{-}6)$$

其中 σ_T 前的因子 2 起因于需要在顶部和底部界面上产生二个失配位错线长度。这种状态只有在极限的情况下才能达到，此时封盖层变得非常薄(比如说比掩埋的 B 薄层明显地薄)，只有底部界面的弛豫变得占优(Twigg, 1990)。如果与 A 封盖层产生形变有关的应变能小于顶部位错线的本征能，那么这种情况将会发生。

同样的 B 应变层，处于掩埋(A/B/A)结构中与处于自由表面(B/A)结构中不同，前者对应变弛豫具有更强的抵抗力，这是因为：

(1) Matthews-Blakeslee 过剩应力较小。

(2) 位错成核被抑制，因为应变层中的任何位错成核的产生要求完整的全环成核，与之相反，半环成核有可能在自由表面进行。因此位错环本征能项，E_{loop} 增加了大约二倍，环成核激活势垒增加。

(3) 有人(Hull 等，1989b；Louchet，1981)提出在非常薄的无盖外延层中的位错传播可以借助于自由表面的位错扭折成核，就像前面讨论的那样。在掩埋薄层中这种过程是不可能的，位错速度也相应较慢。

埋层结构的特别稳定性对器件工艺极有裨益，因为工艺过程中应变结构不得不暴露于显著高于原来生长温度的环境下。曾有显著增加界面的稳定性的报道(Hull，Bean，1989b，Noble 等，1989；Scott 等，1989)。

8.4.2.9 多界面系统(应变薄层超晶格)

• p. 417 •

很容易证明(Hull 等，1986；Freund 等，1989)A/B/A/B/A…超晶格中应变薄层的平衡态极限等价于具有超晶格结构的平均组分的单一薄层，是对具有恒定厚度 d_A 和 d_B 的各个单层的弹性模量的加权。因此生长在 A 衬底上的总的超晶格临界厚度 H_c 可明显地超过单个薄层的临界厚度 h_c，特别是在 $d_A \gg d_B$，即每个 B 薄层比生长 B/A 所需适当的 h_c 薄的时候。如果在这些条件下超晶格的厚度超过 H_c，那么这些超晶格的弛豫最初发生在衬底/超晶格界面，例如在衬底和第一个超晶格应变层之间的界面(图 8-28 所示)。如果单个薄层超过了适当的 h_c，那么弛豫将发生在超晶格内的各个界面上。

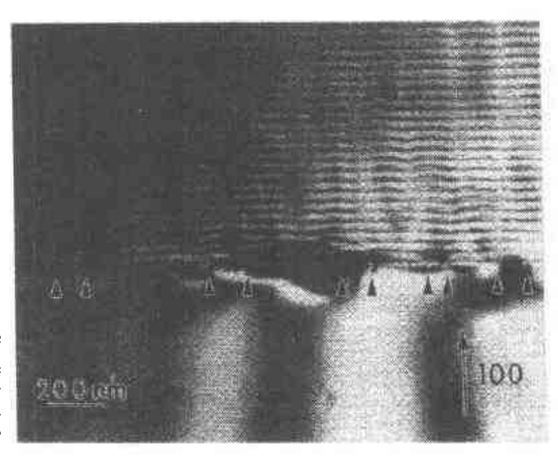


图 8-28 Si 衬底与第一层 Ge_xSi_{1-x}/Si 超晶格应变层之间界面的弛豫图，箭头所指为失配位错

如果衬底是一种不同的材料 C，晶格常数与超晶格薄层 A 和 B 的平均值(薄层厚度和弹性模量的加权值)相一致，如果单独的 A 和 B 薄层没有超过单个 A/C 或 B/C 薄层的临界厚度，那么可以生长任何厚度的超晶格。例如，这已在 InP 基的超薄(≈10Å)GaAs-InAs 超晶格中得到证明(Tamargo 等，1985)。虽然 InAs 和 GaAs 对 InP 晶格失配程度分别为±3.6%，但 GaAs 和 InAs 的平均晶格常数与 InP 非常接近，可以生长许多薄的双层(GaAs 和 InAs 具有相同的薄层厚度)而不出现界面位错。

同样应该强调超晶格应变层中的弛豫可能是相当缓慢的，就像一些作者(例如 Miles，等，1988)指出的那样，失配位错必须穿过这些结构中的许多界面，因而它们的净速度可能很低(参考 8.4.6 节)。

8.4.2.10 簇外延层中的界面

迄今为止，我们都假设异质结外延生长是二维的或者是叠层的，然而在一般情况下，它是三维的，从而导致了簇的形成。异质外延系统一般喜欢减小界面面积，这可以简单具体地用类似于在平面表面上的液滴的接触角平衡态模型来表示：

$$\chi_{sv} = \chi_{es} + \chi_{ev}\cos\theta \tag{8-7}$$

其中，χ_{es}，χ_{sv}和 χ_{ev}分别是外延层-表面、衬底-表面和外延层-衬底的界面能，θ 为外延层岛区的接触角。在一般的异质外延情况下，在外延层表面要比外延层-衬底界面更容易形成簇，请注意弹性应变也将促进叠层生长中簇的形成(Grabow，Gilmer，1987；Bruinsma，Zangwill，1987)。

在实际应用中，人们总是试图使形成簇的可能性最小。这可用以下方法达到：

(1) 减小界面上的化学差异，例如对生长在 B 上的合金 A_xB_{1-x}，可以减小 x，即减小界面 χ_{ex}。

• p. 418 •

(2) 降低生长温度，这可以减小所沉积原子的表面迁移率，从而阻止它们达到平衡态，因此簇生长可以被有效地冻结。

(3) 减小晶格失配，成簇本身可以看成是应变消除机制，因为在自由表面附近的原子数越多则它们越可能向体晶格常数弛豫(Grabow，Gilmer，1987，Bruinsma，Zangwill，1987)。同时，也应考虑表面的重构能。

图 8-29 是上面趋势的实验说明，给出了在 Ge_xSi_{1-x}/Si(100)系中作为叠层生长函数的成簇的实验区域(Bean 等，1984)。

在化合物半导体中更为复杂的是终止在不同类的原子上的{111}面有显著的能量差(例如在 GaAs 中，有{111}-Ga 和{111}-As 面)。这将导致许多现象，例如各向异性岛的形成(例如 Pirouz 等，1988)。

簇生长中的和平面生长中的晶格失配的消除机理可以显著地不同。这儿只简单描述可能存在的差别，因为实际的异质外延一般抑制成簇。然而，在生长的最初阶段，一些重要的异质界面确实与成簇有关，例如 GaAs/Si 系统。在同质外延时，GaAs 一般在 500-600℃的范围内生长，但是这个温度下，在 Si 衬底上生长 GaAs 将导致簇生长，且将持续到非常厚(数微米)的一层。因此一般通过采用超常规的低 GaAs 生长温度，比如说 350-400℃，可以抑制异质外延初始阶段的成簇。这减小了表面扩散，产生比高温下密度更高而较小的核心。这可以用 Biegelsen 等，1987，1988 年的工作来说明(图 8-30 所示)。达到比

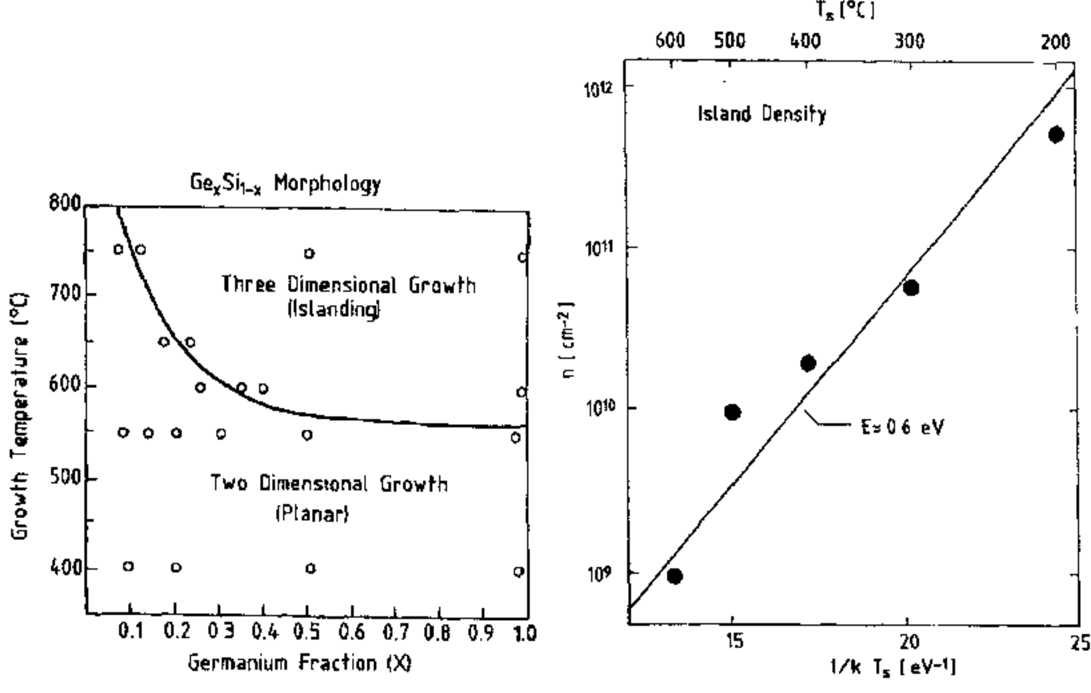


图 8-29 在 Ge_xSi_{1-x}/Si 系中，叠层生长与成簇生长区域的关系图(Bean 等，1984)

图 8-30 GaAs/Si(100)系中成核密度与衬底温度倒数的关系曲线(Biegelsen 等，1988)

如说 1000Å 的层厚时，虽然 GaAs 层是不平的，但至少是连续的，没有裸露的 Si 衬底存在(Harris 等，1987)。随后更高温度(在正常的同质外延淀积区)下 GaAs 的生长导致薄层的平坦化，因为同质外延生长的条件已有效地建立。

• p. 419 •

GaAs 簇/Si 衬底界面最初相干地应变(Hull，Finscher Colbric，1987)。当簇的尺寸变得较大时，位错出现；这发生在与岛的所有尺寸有关的临界转折点上(Luryi，Suhir，1986)。特别是在岛的宽度超过等效平面结构中完全消除应变所需的平衡态位错间距并不很多时，且岛的高度明显大于等效平面的临界厚度时，界面保持相关(Hull，Fischer-Colbrie，1987；Luryi，Schir，1986)。实际上如果岛的宽度小于某一临界尺寸时，则对无限厚的柱体，界面原则上保持相关(Luryi，Sukir，1986)，这一尺寸接近于等效弛豫平面结构中的平衡态位错间距，由于对一部分晶格失配，这个临界厚度只有 100Å 的数量级，所以这个想法在实际中可能难以实现，因而采用在多孔 Si 衬底上生长 GaAs 的方法来尝试解决(例如 Lin 等，1987)。

当岛超过引入的失配位错临界尺寸时，成核路径有额外的自由度。例如在(100)表面，人们认为更易于将界面刃位错引入岛区而不是引入平面结构(Eaglesham 等，1988)。另外一个提供失配位错的方法是产生层错(Pirouz 等，1988)。这些等价于金刚石立方中具有 1/6〈211〉伯格斯矢量或闪锌矿结构中具有 1/3〈111〉伯格斯矢量的不全位错。生长过程中不正确的原子布局，会产生这类缺陷(Pirouz 等，1988)，因为它们有一平行于界面的伯格斯矢量分量可以在消除应变的过程中起作用。注意这种不全位错也能从全个或完整的位错中产生。最后，适用于 Ge/Si(100)岛外延的一种新型的应变弛豫模式已被 Eaglesham 和 Cerullo 在 1991 年证明，其中衬底本身在界面附近是畸变的。这再一次有效地增加了可引入位错的岛的临界尺寸。

总结本节，虽然技术存在鼓励叠层生长的方法，但由于相对高的界面能和应变弛豫能力，三维簇的生成可以看作是一般的异质外延生长模式。引入位错的界面由于簇的存在改善了其稳定性的极限，并缓和了这方面的激烈争论，从而允许无位错岛生长的厚度一般可超过等效平面结构。在成簇的生长中，由于存在其它引入界面位错的机制，动力学效应的主导地位趋于减弱。

8.4.3 减小界面和螺旋位错密度的方法

• p. 420 •

虽然一些异质结器件(例如 GeSi/Si 或 InGaAs/GaAs HBTs)的尺寸可以制成小于适当的临界厚度，但通常需要超过临界厚度。因此，问题就不再是如何避免失配和螺旋位错，而是如何减小它们的影响。

最初方法是在衬底上生长一"牺牲的"缓冲层以减小结构中界面上的界面位错密度。例如在 Kasper 等(1989)的论文中，由超薄纯 Ge 和纯 Si 层构成的超晶格生长在缓冲层上，而缓冲层则生长在 Si(100)衬底上、缓冲层的组分是超晶格的平均值，目的是使超晶格能生长在弛豫的且晶格常数与平均超晶格常数相同的缓冲层上。如果所有的失配位错可以限制在衬底/缓冲层界面上，原则上超晶格可以是无缺陷的(实际上，仍可在超晶格中观察到高浓度的螺旋位错)。请注意这实质上是 GaAs/Si 生长中采用的方法，在这儿最初

低温生长的“缓冲层”可以看作是低结构品质的、牺牲的外延层。

这种缓冲层的方法适合于大部分实际器件结构，因此问题就变为多少螺旋位错可以保留，容忍极限是多少，以及其浓度怎样才能减少。凭经验，依靠多数载流子输运的电子器件可以容忍高达 10^7—10^8cm^{-2}的位错，然而对少子器件和光电子器件，位错密度必须低于 10^3 到 10^4cm^{-2}。目前，在 10 年来经过详尽研究的高结构品质 GaAs/Si(100)系统中，在微米数量级厚度的薄层内螺旋位错密度为 10^6 到 10^7cm^{-2}的数量级。

减小螺旋位错密度所采用的方法有：

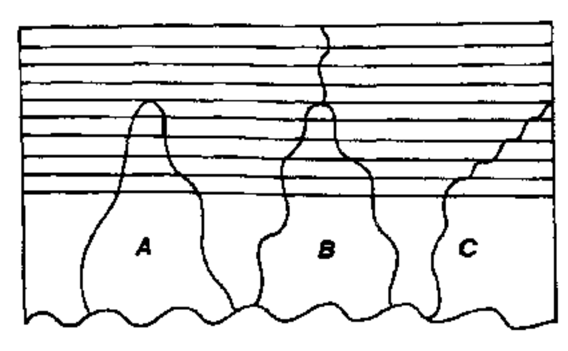


图 8-31　厚外延层或超晶格结构生长过程中，位错互作用和湮灭机理示意图

(1) 增加外延层厚度。一旦在生长温度下，某一结构达到它的平衡应变状态，则由于螺旋位错的本征能，使系统的实际能量有所增加。在最低的能态，没有螺旋型缺陷。因此，当薄层变厚时，螺旋位错可以互相作用和互相湮灭(图 8-31)。就像下面讨论的热退火和应变层超晶格过滤，这儿主要的问题是，只有在高缺陷密度下，这种湮灭过程才起作用；当位错密度降低，螺旋位错间的平均距离增加，位错相遇并湮灭的几率最终变得接近于零。

(2) 热退火。通过生长中或生长后的热退火，可以增加螺旋型缺陷迁移率和从而增大它们相遇及湮灭的几率。这些方法导致了 GaAs/Si 系中缺陷的显著减小(例如 Chand 等，1986)，但这同时意味着较低密度下缺陷互作用的几率较低。

• p. 421 •

(3) 应变层超晶格过滤。螺旋型缺陷互作用几率的增加可以通过形成缺陷运动的一个特别矢量和通过增加每个独立缺陷的长度来实现。就像首先由 Matthews 和 Blakeslee (1974，1976)，Matthews(1975)提出的那样，通过将应变层超晶格(SLSs)引入外延系统达到此目的。其原理是在 SLS 界面上，螺旋位错变为界面失配位错并沿着独立的界面传播相当长的距离。在此过程，它们可能与其它缺陷相遇并湮灭，或者甚至可能一直传播到圆片的边缘。SLS 必须和充分的应变结合才能偏离已有的螺旋位错，但这种应变还不足以产生明显的新缺陷密度。如果螺旋型缺陷可以作为必需的失配位错源，那么在理论上上述方法就可以实现，并且已有一些研究小组(Olsen 等，1975；Lilliental-Weber 等，1987；Fischer 等，1986；Dupuis 等，1986)声称用这种方法非常成功地减小了螺型位错密度。尽管这样，同样应该提请注意的是随着密度的减小，互作用几率也随之减小，就像 Hull 等(1989c)对 Ge_xSi_{1-x}/Si(100)系统的分析那样，最后获得的位错密度依赖于薄层的生长时间和温度以及失配位错的速度。对在 550°下生长的 Ge_xSi_{1-x}/Si(100)SLS 来说，预计最终缺陷密度的数量级为 10^7cm^{-2}。在位错速度更高的化合物半导体中，可获得的最小缺陷密度更低一点。

所有以上三个方法可以并常常同时使用。因而螺型位错密度可以大大地减小，然而通常会遇到约等于 10^6cm^{-2}的最低限度。

一个可以同时减小界面位错和螺旋位错密度的方法是“有限区域”或图形外延，即在

衬底的台面生长外延层或者在外延层生长后再进行图形加工。Fitzgerald 等(1988,1989)和 Fitzgerald(1989)已在 InGaAs/GaAs 和 GeSi/Si 系统中,对小台面外延方法进行了较细致的研究。就像在图 8-32 中说明的那样,在 $In_xGa_{1-x}As$/GaAs(100)系中,相对低的应变下的图形生长可以导致螺旋位错和失配位错密度随着台面尺寸的减小而显著地减小。界面失配缺陷密度的减小是由于在"低应变"区中有限密度的异质位错源。平均来说,当异质源密度为 $N_{he}cm^{-2}$,在小于 $1/N_{he}cm^{-2}$的台面面积中不包含位错源,因此预计没有失配位错。当台面面积显著地超过这个值时,螺旋位错密度会减小或甚至消除,因为在生长温度下,形成的位错可以有足够的速度和时间在生长过程中就到达台面的边缘。然而这个方法最初适用于"低"应变区;在"高"应变区域,在台面表面(或边缘)的同质位错成核可能变得显著。

• p. 422 •

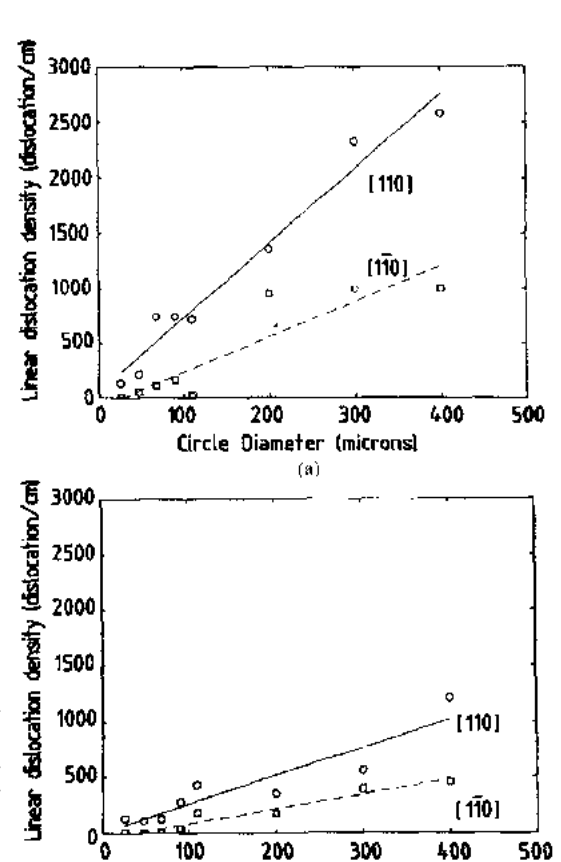


图 8-32　在 $In_xGa_{1-x}As$/GaAs(100)(x=0.05)系中,实测平均线型失配位错密度与台面大小关系曲线,(a) 衬底具有 $1.5\times10^5cm^{-2}$初始位错,(b) 10^4cm^{-2}初始位错。(Fitgerald 等,1989)

一些小组(例如 Lee 等,1988;Matyi 等,1988)也报道了通过在生长前或生长后形成小台面来进行 GaAs/Si 中的图形外延。经过生长后的热退火,特别是在引入 SLS 的结构中,存在的螺型位错可能会向台面边缘传播并湮灭。在非常小以致不利于任何位错形成[Luryi-Suhir 模型(1986)]的台面上进行外延生长的可能性以前已讨论过了。

8.4.4　小结

我们已试图总结晶格失配界面所特有的那些结构特性。在十多年以前,Matthews-Blakeslee 和 Vander Merwe 首先提出了用于应变外延层临界厚度的令人满意的平衡态模型,在临界厚度时,有利于形成界面失配位错。在实验工作中所能探测到的最小位错密度极限以内都支持这些平衡态模型。动力学效应大大地限制了界面的弛豫率,特别在只有很少位错源的低应变情况下,以及 Si 和 Ge 的具有高的位错滑移激活势垒的材料中。Dodson-Tsao 模型提供了理解和模拟受动力学限制的过程的强有力手段。这个模型假设位错速度及界面弛豫率与 Matthews-Blakeslee 过剩应力成比例,且受控于越过 Pierl's 势垒的热激活。在线和不在线的实验研究已开始探测这些动力学区域和提取正确应用所需要动力学模型的参数。成簇外延中的应变消除机制也已研究并模型化,对应变层厚度超过临界厚度的情形,已创立了一些控制或甚至除去有害的螺型和界面失配位错的方法,但对高失配系统的非图形外延,低于 10^6cm^{-2}的螺型位错密度一般还不能达到。图形外延显然在消

除或减小在数微米大小的台面中的缺陷密度方面具有最好的前景。

8.5 组分和结构都不同的系统间的界面

8.5.1 引言

· p. 423 ·

直到此时,我们的讨论局限在具有相同结构的材料的外延半导体系统中。对某些应用,将金属和绝缘体外延层制作在半导体衬底上是有用的。这必定涉及到晶体结构不同于衬底的材料的生长。就像前面讨论的系统一样,这类生长面临晶格失配和界面粗糙等问题,但由于以下另外的问题,显然更加困难。(1) 衬底和覆盖层结构的不同,(2) 显著的界面自由能,这可能对外延层貌相有大的影响,(3)异质成核,导致外延层中的多方向性,(4)通过异质界面时,晶体对称性的改变,要求存在特殊的界面缺陷,在本节中,我们将论述其中的一些问题,用外延的金属-半导体(M-S)结构作为例子。

M-S 结构是所有实际的电子和光电的器件中的一个基本部分。最近,有关在这些界面的化学和冶金学的认识取得了许多进步。然而,有关这些界面的详细的物理和电学特性的认识还是相当有限的。例如,尽管有许多研究和争论,在 M-S 界面上肖特基势垒(SB)的形成机制还没有很好地理解。这是因为在通常的 M-S 界面上的原子结构太复杂,常常是形成多晶,以致不能用实验或者用理论计算来决定 M-S 界面的特性,因此 SB 理论或者依赖于体物理特性,或者在实质上依赖于表象,没有一种方法特别地成功。近期用外延制作 M-S 界面的方法提供了前所未有的从实验和理论上了解形成 SB 的最基本原理的机会。许多注意力放在一些界面原子结构已由实验确定的单晶和外延的 M-S 界面上,基于这些界面的原子结构所进行的电学特性的复杂计算,其结果与肖特基势垒高度(SBH)实验值很好地吻合。外延的 M-S 结构很快成为发展正确的 SB 理论的竞技场。除此之外,就微电子器件中的特性而言,外延的 M-S 结构有许多超过非外延结构的优点,例如单片垂直集成,更高的稳定性,以及热电子高速器件的可能性。在这一节中,我们探讨对一般 M-S 界面的认识,而这些认识来源于外延界面的研究,重点将放在界面上。其它有趣的发现,以及单晶金属薄层的显著的电学的、光学的和磁的特性将不予讨论。

表 8-1 晶格结构和晶格常数

材料	晶格结构	晶格常数
Al	面心立方	4.05
Ag	面心立方	4.09
α-Fe	面心立方	5.74
CoGa	CsCl	2.88
NiGa	CsCl	2.89
CoAl	CsCl	2.86
NiAl	CsCl	2.89
LuAs	NaCl	5.68
ScAs	NaCl	5.46
ErAs	NaCl	5.74
$NiSi_2$	CaF_2	5.41
$CoSi_2$	CaF_2	5.37
Si	金刚石	5.43
GaAs	闪锌矿	5.65
InP	闪锌矿	5.89

大多数外延 M-S 结构的制作是在半导体衬底上生长一层金属薄层。就像在所有的异质外延生长中一样,金属和半导体之间晶格结构和晶格常数的紧密匹配对高质量外延生长是至关重要的。在选择适当的外延生长系统时,界面稳定性也是一个重要因素。表 8-1 提供了一些最常见的外延 M-S 系统的背景信息。在这些 M-S 系统中,外延具有较有利的

条件，所以金属薄膜的外延相对较容易。然而，形成的界面的质量密切依赖于制备这些薄膜的精确方法。所谓质量，我们指界面的均匀性，陡变性，结构有序性和化学稳定性。显然，结构缺陷密度和化学杂质浓度越低越好。为了研究完美 M-S 系统的特性，首要的任务是制作高质量的结构。

• p. 424 •

8.5.2 外延金属——半导体界面的制作

最高质量的外延 M-S 结构是在非常洁净的条件下，通过仔细地准备原子级干净的半导体表面和在超高真空(UHV)环境下用分子束外延(MBE)制造出来的。几乎无例外，半导体表面将成为或者非常接近最后的 M-S 界面。由于在通过 M-S 界面处存在对称性的变化，所以拓扑上有时在界面的台阶处需要半位错。这类对称性所引起的缺陷的众所周知的例子，是生长在 Si(100)上的 GaAs 薄层中，由 Si 表面的台阶引起的相畴边界的缺陷。半导体表面的其它不完整性也可能产生界面缺陷。因此，在准备外延生长时必须非常小心地清洁表面，这包括使用精确定向的晶体，或者有意使用大小不标准的晶体，消除表面损伤和沾污，仔细的装卸，避免颗粒，通常的超高真空操作例如脱气，剥离原生氧化物以及生长缓冲层。

不像异质外延涉及的材料具有相同的晶体结构，在结构不同的半导体上生长金属薄层需要金属晶体的成核和以高的界面能生成异质界面。在初始阶段精确控制金属淀积的成核条件对于决定外延层晶向和貌相至关重要。半导体和上面生长的金属之间的晶格失配所产生的失配应变会引起能量的增加，并产生失配位错从而导致最终的弛豫。这些与异质成核和失配应变相关的问题常常会导致薄层不均匀和高密度缺陷。为了克服这些问题，往往用二步生长法，这比在单一生长条件下生长整个金属薄层好。此法是首先淀积厚度通常<50Å的金属，在特别适合能均匀成核的条件下进行。这第一步往往在比后一步生长较厚薄膜的过程的温度低，从而形成一个陡变的界面和均匀的外延薄层。然后这个薄层成为随后在优化条件下生长高质量金属同质外延的样板层。这种二步法生长的例子包括硅化物、Si 上的 GaAs 和 Si 上的 SiC 等的外延。缓冲薄层的特性本身已成为许多界面研究的主题。

• p. 425 •

8.5.2.1 外延硅化物

硅化物是具有特别组分和晶体结构的金属-硅化合物。其中大部分是金属性的，但是一些表现出半导体或半金属性质。已经观察到许多硅化物-硅系统中有沿某些方向的择优生长，还有更多的正在被发现。因为硅衬底是一个无限的硅源可供生成硅化物，因此一定化学计量比的硅化物生长时可以只提供金属，也可以同时提供金属和硅。在 Si 上淀积一种金属元素并在适当的温度下退火，称为固相外延(SPE)(Tu，Mayer，1978；Ishiwara，1980)，可以形成所希望的外延硅化物相(Saitoh 等，1981；Chiu 等，1981；Tung 等，1982a)。对于淀积较厚的金属层(>100Å)的情况，反应开始时是生成富含金属的硅化物，逐渐地，生长出各种不同的硅化物，最后是富 Si 的硅化物(Tung 等，1982b；Tung，1988)。以理想配比在热的硅衬底上同时沉淀金属和硅，一般称为 MBE，也可用以生长外延硅化

物(Bean，Poate，1980)。用 SPE 或 MBE 单独生长的厚(>500Å)硅化物层常常是不均匀的且包含多个晶向。就像上面提到的那样，这些问题中的大多数可以适当地应用样板层技术来解决(Tung 等，1983a，b)，因此外延硅化物生长的问题通常简化为生长高质量样板层的问题。根据不同的环境，最优的、薄的硅化物样板层的生长可能只要淀积金属、或金属和硅的叠层、或一定化学比的金属硅化物的共同淀积(化学比可以不同于最终需要的硅化物的化学计量比)，或者是上面几种的组合。当淀积金属的较薄时，硅化物的反应次序与在厚膜中观察到的可能并不相同。

• p. 426 •

$NiSi_2$ 和 $CoSi_2$ 这二种硅化物具有 CaF_2 晶格结构且与硅晶格匹配好，是所有硅化物中研究最多的。作为这些外延有利条件的结果，这二种硅化物的薄膜在所有外延硅化物中具有最高程度的晶体完美性。在 Si(111)面上，可能有二种外延晶向：A 型硅化物与硅衬底具有相同的晶向，B 型硅化物与 Si 具有共同的表面法线(111)轴，但绕这个轴相对 Si 旋转了 180°(Tung 等，1982b)。高质量的 $NiSi_2$ 单晶可以生长在 Si(111)面上，A 型或者是 B 型，可通过选择适当的样板层生长条件(Tung 等，1983a；van Loenen 等，1985a；Hunt 等，1986；Känel 等，1987)。就像在图 8-33 中所示，$NiSi_2$ 薄层的外延取向依赖于淀积的 Ni 的数量。当室温下淀积大约 16 20Å 的 Ni 时，随后的退火将导致 A 型 $NiSi_2$ 的生长(Tung 等，1983a)。如果室温下淀积少量(<5Å)的 Ni 在 Si(111)面上，退火将导致 $NiSi_2$ 的生长大部分是 B 型晶向。实践中，用这种方法生长的 B 型 $NiSi_2$ 薄层厚度不是很均匀，常常包含小部分的 A 型晶粒。因此实际上，涉及 Si 淀积或 $NiSi_2$ 共同淀积的生长方法更经常用于均匀的 B 型 $NiSi_2$ 单晶的生长，且具有很可靠的结果(Tung，1987；Tung 和 Schrey，1989a)。此外，现在已经知道 B 型 $NiSi_2$ 的生长和成核可以在室温下进行。例如，图 8-34(d)示出了室温下在 Si(111)面上用淀积约 2Å 的 Ni 和共同淀积 $NiSi_2$ 的方法生长的 $NiSi_2$ 单晶的透射电子显微镜平面图(Tung 和 Schrey，1989a)。B 型 $NiSi_2$ 的外延结构和 A 型 $NiSi_2$ 界面的主要区别是界面缺陷的特性。在 B 型界面上，对称性要求在一个(3.13Å)或二个原子高度的起伏处存在一个半位错(或一个很罕见的反相畴晶界)。例如，在图 8-34

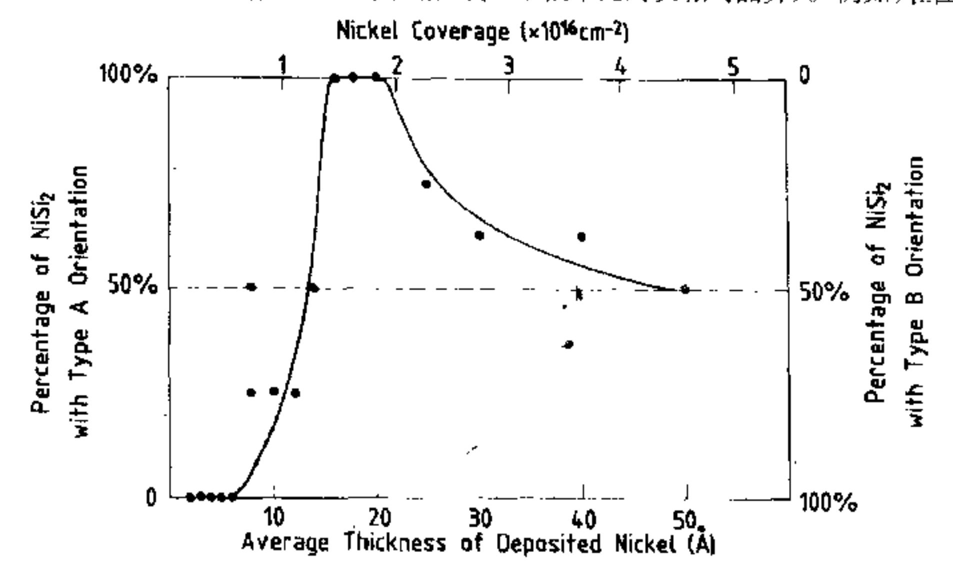


图 8-33 用室温下淀积 Ni，并在 450℃下退火的方法生长在 Si(111)上的 $NiSi_2$ 薄层的晶向

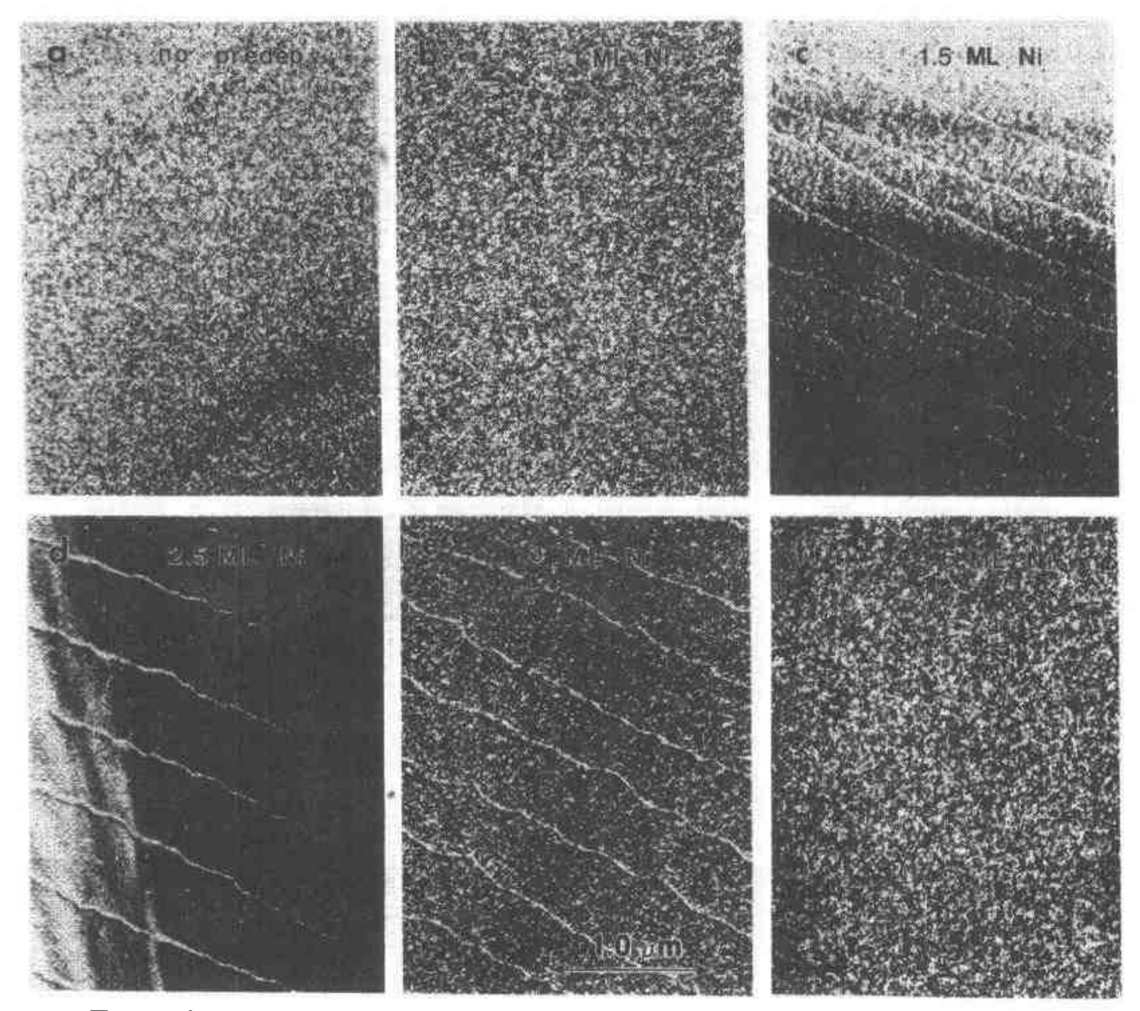


图 8-34 室温下用共同淀积约 72A$NiSi_2$ 的方法生长的 6 个 $NiSi_2$ 薄层的暗场 TEM 映像平面图。其中(b)，(c)，(d)，(e)和(f)分别在共同淀积以前，在清洁 Si(111)面上淀积了 1，1.5，2.5，3 和 4.6ML 的 Ni，薄层(a)中没有采用预淀积

中看到的位错是由于最初 Si(111)表面上的台阶。这些位错的伯格斯矢量可以为 1/6〈112〉或 1/3〈111〉，因此在 B 型 $NiSi_2$/Si 界面上的位错密度可能会受原始 Si(111)晶片的(偶然的)取向错误的强烈影响。由于这个理由，即使是超薄(厚度<20Å，估计小于产生失配位错的临界厚度)的 B 型 $NiSi_2$ 薄层中也含有显著密度的位错。当然，生长较厚的 B 型 $NiSi_2$ 薄层时，也会产生位错以消除失配应力。在后一种情况下，最常观察到的是 1/6〈112〉型半位错。在 A 型 $NiSi_2$ 界面，不允许存在半位错，对任何高度的台阶也不要求有位错。因此在 A 型 $NiSi_2$ 界面上位错的产生是由于晶格失配引起的应力所激发的。小于某一临界厚度，有可能生长基本上无位错的 A 型 $NiSi_2$ 薄层(对 B 型 $NiSi_2$，这是不可能的)。A 型 $NiSi_2$ 界面上的失配位错本质上是最常见的是 1/2〈110〉型的。

B型是生长在 Si(111)面上的 $CoSi_2$ 薄层中所观察到的主要外延取向(Tung 等，1982a；Kao 等，1985a；Arnuad D'Avitaya 等，1985；Sheng 等，1987；Phillips 等，1987)。通过淀积小于 4ML 的 Co，外延的 B 型 $CoSi_2$ 在大约 20℃的低温下也可以在 Si(111)面上成

核(Pirri 等,1984;Comin 等,1983)。如果淀积了多于 4ML 的 Co,室温下将在表面形成更多富 Co 的化合物,通过退火使反应面沿横向推进,并最终导致 $CoSi_2$ 的生成(Gibson 等,1987)。用这个薄膜 SPE 工艺生长的 $CoSi_2$ 薄层有二个常见问题,其中一个是硅化物薄层的不均匀性,最显著的是存在针孔(Tung 等,1986a),另一个是高的位错密度。通过室温下淀积 Si,接着在 Si(111)面上淀积 Co 或同时淀积 $CoSi_2$,已经表明在退火以后可以得到

• p.428 •

的均匀得多的 $CoSi_2$ 薄层(Tung 等,1986a;Hunt 等,1987;Henz 等,1987;Lin 等,1988;Fischer 等,1988a)。然而在那些淀积 Si 用作形成 $CoSi_2$ 反应的方法中,位错的问题没有解决。实际上,提供过剩的 Si 会使位错密度大大地增加(Tung,Schrey,1988)(图 8-35 所示)。外延 $CoSi_2$ 薄膜中形成针孔的重要原因被认为是与 $CoSi_2$(111)面上的不同表面结构

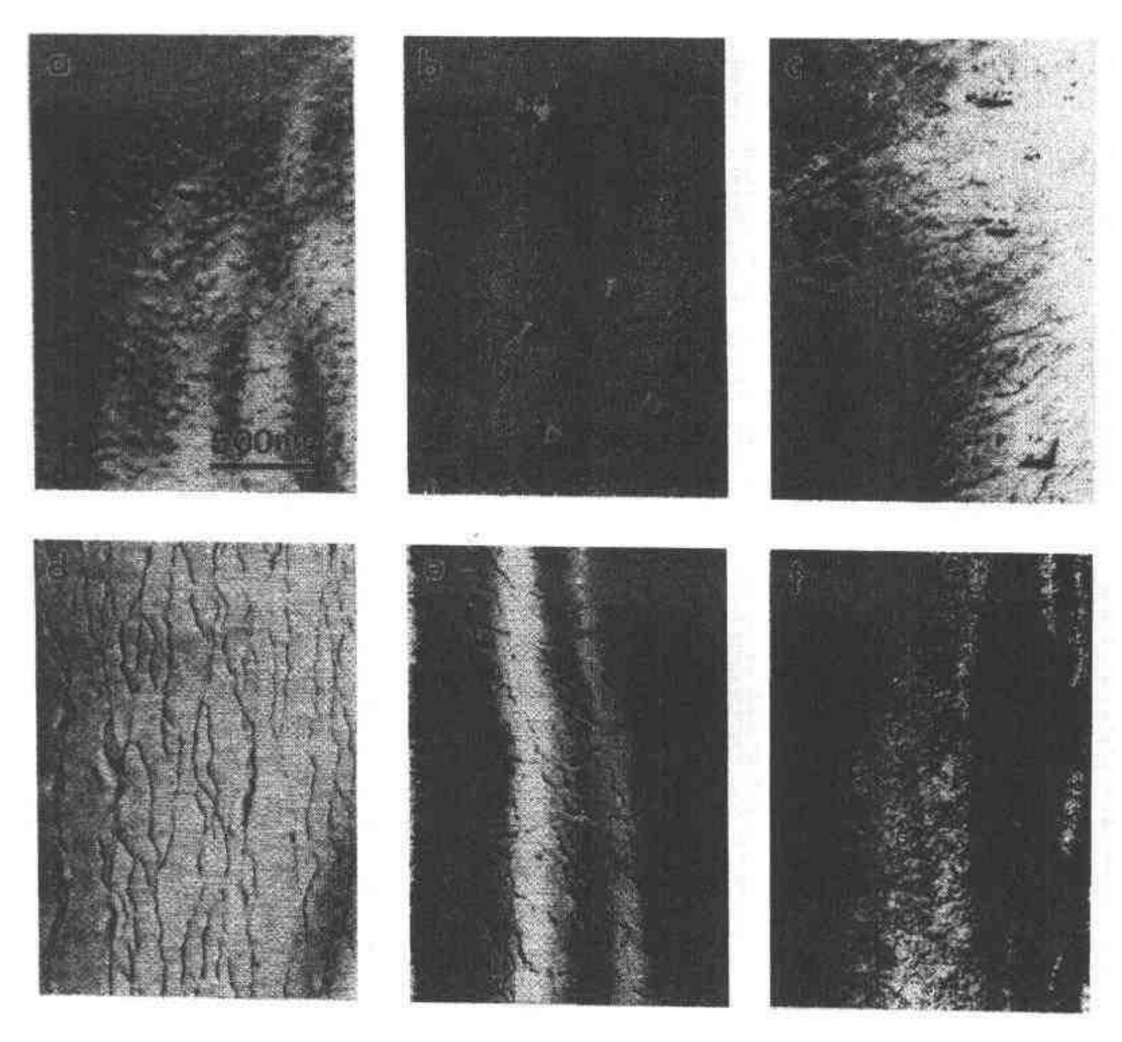


图 8-35 混合 $CoSi_2$ 薄层在(111)晶带轴线附近的亮场 TEM 映像平面图,$CoSi_2$ 薄层由室温下 Co(和 Si)淀积和 450℃ 下退火得到。所有薄层的平均厚度为 14Å。淀积层分别为(a)只有 4Å Co,(b) 4Å Co 和 4Å Si,(c)2Å Co 和一层共同蒸发的 $CoSi_{1.8}$(包含在共同蒸发的 $CoSi_x$ 层中的 Co 的等效厚度 $t_{Co}=2$ Å),(d) 一层共同蒸发的 $CoSi_{1.2}$($t_{Co}=4$ Å),(e) 一层共同蒸发的 $CoSi_{1.3}$($t_{Co}=2$ Å)和一层共同蒸发的 $CoSi_{1.8}$($t_{Co}=2$ Å),(f) 一层共同蒸发的 $CoSi_2$($t_{Co}=4$ Å)。(a)中薄层具有高的针孔密度,而(f)中几乎没有针孔,但有高的位错密度

相关能量的改变有关(Tung,Batstone,1988a;Tung,Schrey,1989b)。由于这一发现,针孔有可能被某一方式全部抑制,而和整个 $CoSi_2$ 薄膜的淀积工艺步骤无关。这就允许生长无针孔的薄膜而不增加位错密度。最近,已证明利用精确控制的淀积和共同淀积工艺,可以在室温下生长厚的 $CoSi_2$ 单晶层(Tung,Schrey,1989b)。在这些硅化物界面上发现的位错只是因对称性所造成的,因为在原始的 Si(111)表面存在台阶。通过室温下生长的 $CoSi_2$(或 $NiSi_2$)薄层中看到的位错与表面台阶的一一对应,可以研究各种工艺过程引起的表面形貌的变化(Tung,Schrey,1989c)。如图 8-36 所示,由于 Si 同质外延生长引起的 Si(111)表面形貌的变化。通过控制针孔和位错可以使外延的 B 型 $CoSi_2$ 薄层的质量提高,而这会导致应变水平的增加,但薄的膜可以适应这些变化,除对称性所造成的位错外,不再有其它的位错生成。在这些薄层的 TEM 图中发现了新的特征,如图 8-37 所示,表明 $CoSi_2$ 晶体中某些部分的侧向变形(Tung,Schrey,1988)。已证明这些特征和界面上的新的、应变引起的、结构相变有关,只涉及到 $CoSi_2$ 的几个 ML 厚(Eaglesham 等,1990)。通过硅化物生长过程中微小的改变,有可能制备出的 $CoSi_2$ 薄层,它在冷却到室温的过程中可以有相变,也可以没有这种相变。例如可以用离子束轰击来消除这种界面的相变,但这种变化的本质至今还不完全清楚。

• p. 429 •

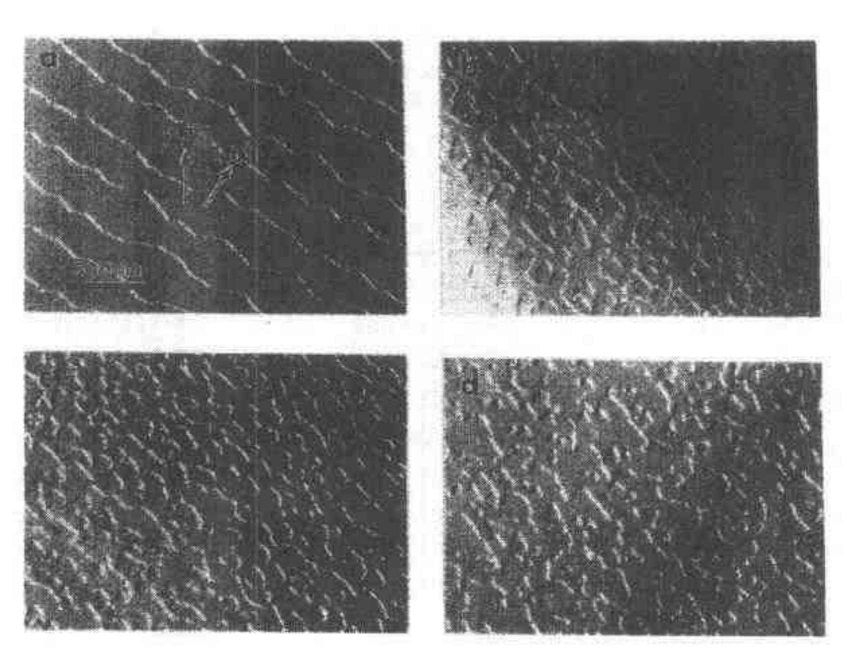


图 8-36　生长在 MBE 生长的 Si 表面的 $CoSi_2$ 薄层的暗场 TEM 图,(a)衬底表面,(b)(c)(d)为表面分别生长了 1ML,2ML,3ML $CoSi_2$ 薄层,生长温度为 650,速率为 0.4Å/s

• p. 430 •

没有证据证明在室温下,可以在纯净的 Si(100)表面形成外延的 $NiSi_2$。为了生长 $NiSi_2$,必须采取某种形式的退火。图 8-38 中的例子可以说明 $NiSi_2$ 在 Si(100)面上的生长问题。首先,很容易制造单一取向 $NiSi_2$(100)[011]/Si(100)[011]。涉及薄层不均匀的问题有以下两种形式:(1) 覆盖不完全。范围可从小针孔到孤独的 $NiSi_2$ 岛。(2)"凸条棒"的存在。(一个小凸条棒是 $NiSi_2$/Si 界面上的一个 $NiSi_2$ 凸起,以两个倾斜的(111)小平面为

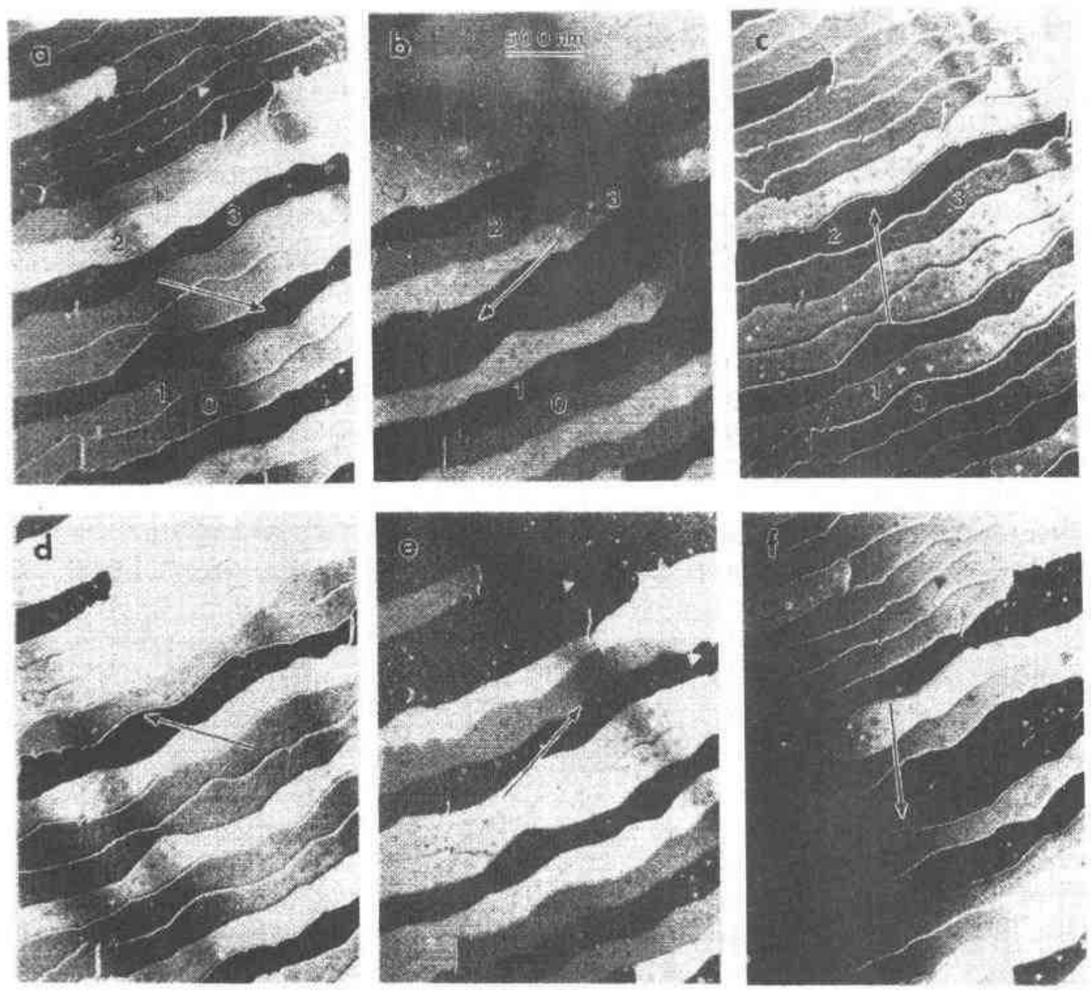


图 8-37　生长在 Si(100)面上的 25 Å 厚的 $CoSi_2$ 薄层(在 600℃下退火)的暗场(220)TEM 图。最初利用室温下 Co 预淀积和 $CoSi_2$ 共同淀积来生长该薄层。每个图中已标明 g 矢量的大致方向。所有的图像均在弱场下获得，其中 $(6\bar{6}0)$ 接近 Bragg 条件。界面相变是那些存在明显区域对比的原因

界，长度沿[011]或$[01\bar{1}]$方向，且平行于凸条。)另外，还有失配位错和反相畴。后者是界面的奇数原子的台阶平面所造成的，类似于那些 Si(100)面上的 GaAs 中曾看到的。理论上，对长在 Si(100)面上的 $NiSi_2$，在单个台阶处的界面缺陷呈 1/4[111]位错的形式，这是经常能观察到的，而在实验上还未观察到反相畴边界或“无核”缺陷(Batstone 等，1988)。“无核缺陷”主要建立在 TEM 平面

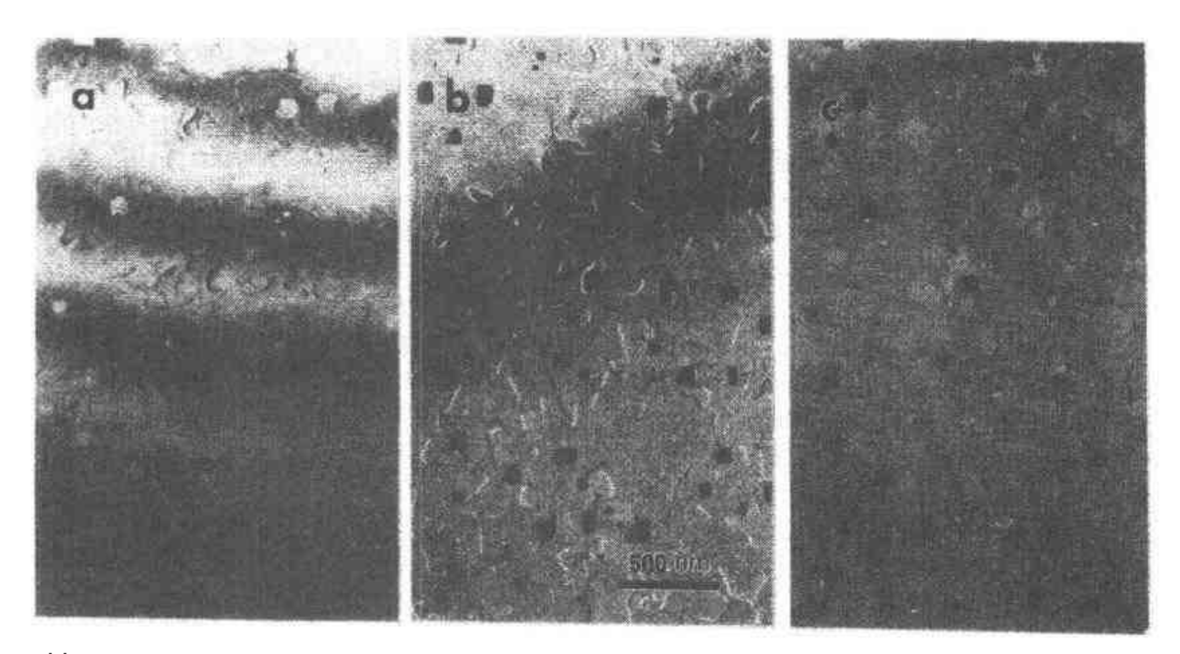


图 8 38　生长在 Si(100)面上 50Å 厚的 $NiSi_2$ 薄层的 TEM 平面图。(a)〈220〉亮场,(b)〈022〉弱场,(c)〈022〉暗场。(b)和(c)中的矩形区域是针孔。在(c)中,由于短直条纹比背景要弱,所以"凸条棒"被清楚地揭示出来

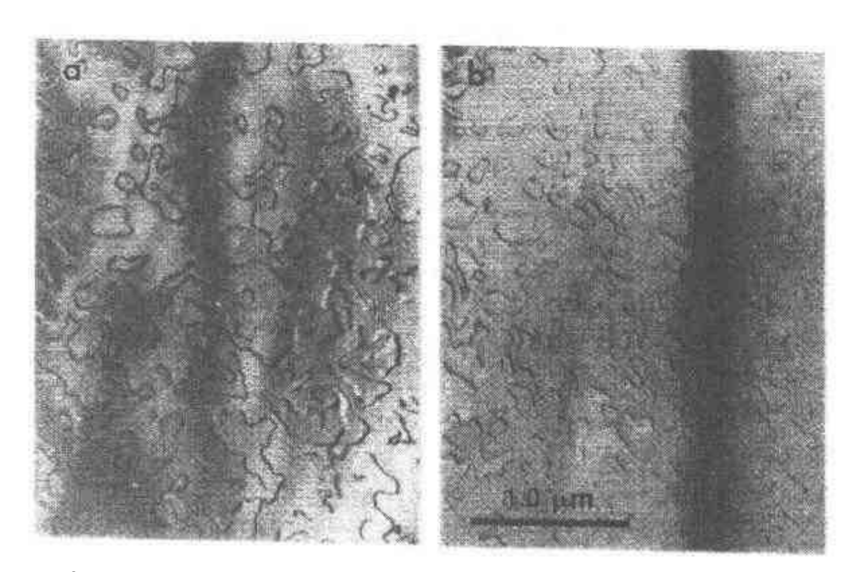


图 8-39　生长在 Si(100)面的均匀 $NiSi_2$ 薄层(110A)的 TEM 图。(a)〈022〉弱场,(b)〈020〉暗场

500℃)退火生成。然而在高温(>550℃)下退火,界面分离成倾斜的〈111〉小平面。实际上,在很彻底的退火试样中,界面可以完全小平面化,整个 $NiSi_2$/Si 界面都是由倾斜的〈111〉小平面组成(图8-40示)。在两个小凸面之间的边界是1/4〈111〉类型的位错(Tung等,

• p. 432 •

1985)。应该认识到反应动力学经常在决定硅化物薄层的结构时起作用。事实是,甚至没有观察到一小部分[110]$NiSi_2$/Si 是平坦的界面,这清楚的表明这些界面可能也不稳定。

与 Si(100)面上 $NiSi_2$ 的外延不同,在 Si(100)面上外延 $CoSi_2$ 的问题不是小平面而是多晶。Si(100)面上的外延 $CoSi_2$ 有两个主要相对竞争取向:$CoSi_2$(100)∥Si(100)和 $CoSi_2$

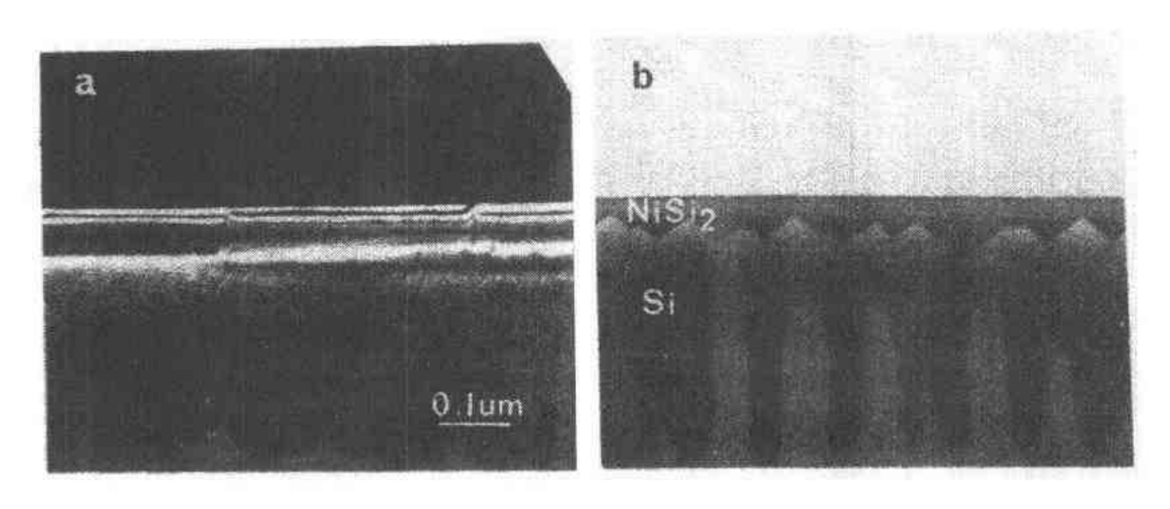


图 8-40 采用缓冲层生长在 Si(110)面上的单晶 $NiSi_2$ 薄层的 TEM 图，
(a)在[001]方向剖面图，(b)[1 $\bar{1}$0]方向剖面图

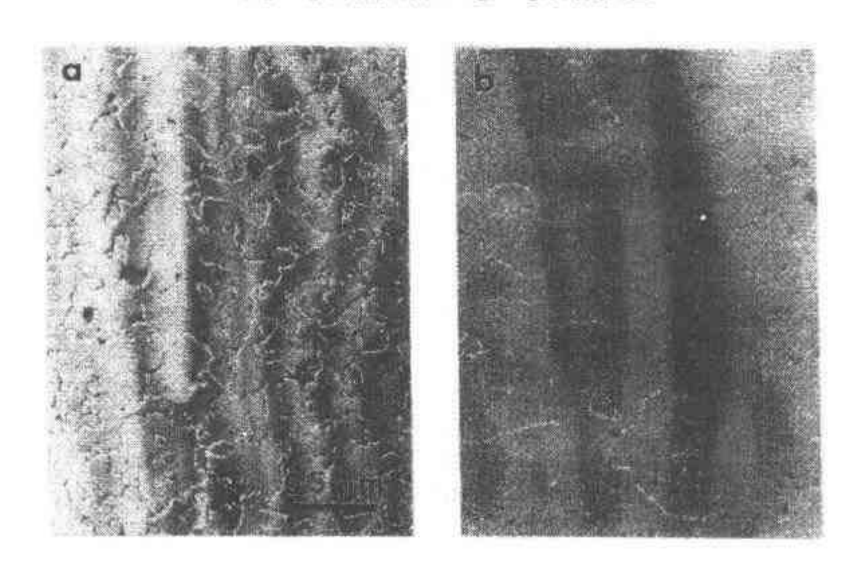


图 8-41 生长在 Si(100)面上的二个 $CoSi_2$ 薄层的弱场 TEM 平面图。
大部分膜具有[100]晶向，小的暗区具有[110]晶向

(110)//Si(100)(Tung 等，1988；van Ommen 等，1988a；Yalisove 等，1989a)。可能由于 B 型 $CoSi_2$ 在倾斜的(111)小凸面成核，有时在一些晶粒中也观察到了 CoSi(22 $\bar{1}$)//Si(100)关系(Jimenez 等，1990)。有两种不同的[110]外延，相互间差 90°。图 8-41 是具有混合晶向的 $CoSi_2$ 薄层的 TEM 图。在(100)取向的 $CoSi_2$ 区域中看到的大部分位错是 1/4⟨111⟩类型的。前面关于 $NiSi_2$/Si(100)界面上奇数原子高度台阶的讨论也适用于这儿的情况。Si(100)面上外延的 $CoSi_2$ 薄层可以有很大的相畴，这似乎延续了原始的 Si 表面的斜坡结构(Tung，Schrey，1991)。这现象暗示有某种“侧向”$CoSi_2$ 反应形式的存在，这种反应起源于孤立的点成核，并扫过表面。为了减少外延的 $CoSi_2$ 薄膜中的[110]晶粒的比例，已对各种淀积方法进行了研究，发现硅圆片的粗糙度和表面清洁度对[110]晶粒所占面积的比例也有影响(Yalisove 等，1989a)。在写本文时，[110]取向晶粒成核的原因还不清楚，但很可能是因为 Co/Si 反应的异质特性。利用 Co 和 Si 的淀积，有可能完全消除[110]晶粒，但是

每次的重复性很差。最好的结果是从仔细制作了 Si 缓冲层的精确定向的 Si(100)圆片上得到的。

· p. 433 ·

生长在 Si(110)面上的 $CoSi_2$ 的外延取向正常(Yalisove 等,1989b),和外延在这个表面上的 $NiSi_2$ 形成明显对比的是,小凸面不是 $CoSi_2$ 的问题。用室温 Co 淀积和 $CoSi_2$ 共同淀积及随后的退火可以生长均匀的 $CoSi_2$ 薄层,图 8-42 给出了一个生长在 Si(110)面上的 $CoSi_2$ 薄层的 TEM 图。在经过台阶时没有产生相的变化。而其它硅化物/硅的(110)平面界面则不同。然而,如图 8-42 所示,$CoSi_2$/Si(100)界面上出现的大部分缺陷是相畴边界(Eaglesham 等,1991)。这些不同的相产生于硅化物/硅界面上不相等的侧向移位,而不是由于界面的台阶(Eaglesham 等,1991)。在 $CoSi_2$ 薄层的离子散射实验中的退沟道峰,是由硅化物界面的 Si 原子引起的,这是侧向弛豫的明显证据。典型的离子沟道效应和随机谱示于图 8-43b 中,并和从两个晶格间不含任何刚性侧向移位的 $CoSi_2$/Si(100)薄层中得到的图 8-43a 相比较,当 $CoSi_2$ 薄膜的厚度增加,将在界面增加新的位错来消除失配应力。沿两个正交方向[1 $\bar{1}$0]和[001]上的消除应变的动力学明显不同(Yalisove 等,1989b),若固定生长和退火过程,位错的产生由于这两种不同方向的临界厚度不同而有差别,沿着[001]方向的应变比沿着[1 $\bar{1}$0]方向的应变在更小的薄层厚度处被消除(Yalisove 等,1989b)。在不常见的 Si(311)表面外延生长 $CoSi_2$ 时,发现有两种外延取向,它们是正常的 $CoSi_2$(311)//Si(311)和一个 $CoSi_2$(177)//Si(311),后者是由与最小倾斜的[111]平面的相关的 B 型引起的(Yu 等,1988)。

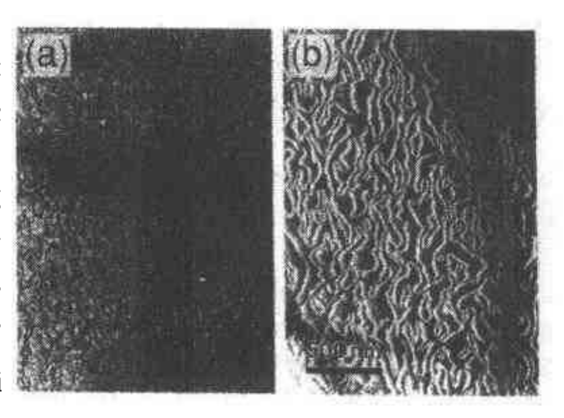


图 8-42　在 Si(100)面上已退火 $CoSi_2$ 缓冲层(18 Å 厚)的暗场 TEM 图(a),(b)室温下在(a)上生长 110 Å $CoSi_2$ 薄层的暗场 TEM 平面图

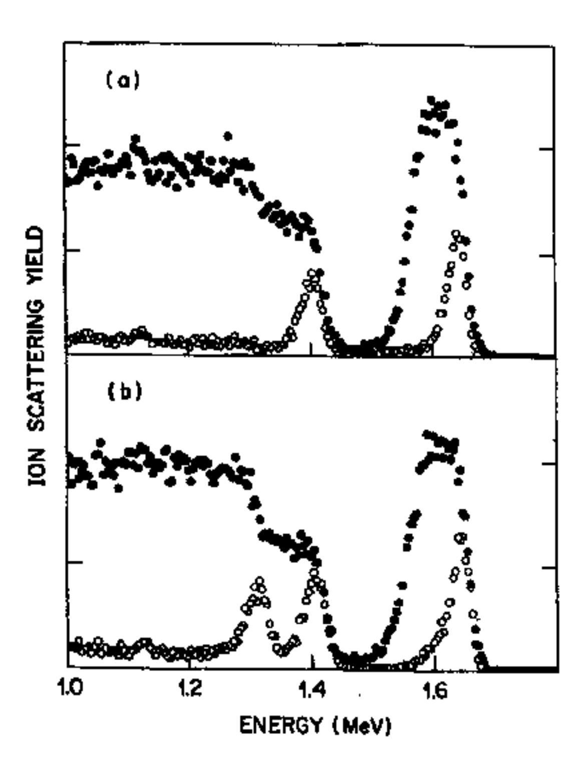


图 8-43　室温下生长的 $CoSi_2$ 薄层的沟道离子散射谱(空心圆)和随机离子散射谱(实心圆)。(a)Si(100)面上生长 100 Å $CoSi_2$ 薄层,(b)Si(110)面上生长 110 Å $CoSi_2$ 薄层

· p. 434 ·

有趣的是在 Si(100)和(110)面上 $CoSi_2$ 相和 $NiSi_2$ 相的成核要求温度超过 300℃,和 Si(111)面上的成核特性相反。$CoSi_2$ 和 $NiSi_2$ 的(同质)外延可在室温下沿着所有的方向生长(Tung 等,1989a)。应该引起注意的是,虽然 $CoSi_2$ 和 $NiSi_2$ 具有相同的晶体结构和类似

的晶格常数，然而这两种硅化物的外延生长所遇到的问题却非常不同。关于超薄(<20 Å)硅化物薄层的形成，晶格失配的微小差别只起很小的作用。因此，所观察到的硅化物反应的差别可能是由于以下两个因素．一个是Ni-Si键和Co-Si键本质之间的固有差别(VandenHoek 等，1988)，导致的硅化物/硅界面上的动力学差别。第二个因素可能是两种晶体显著不同的点缺陷密度，就像它们的电学传输特性所反映出的那样(Hensel 等，1984)，从而导致在典型的生长温度下具有非常不同的扩散系数(Tung，Schrey，1988)。

其它在Si上外延生长的硅化物有：Pd_2Si(Saitoh，1981；Freeouf 等，1979)，Ysi_2(Knapp，Picraux，1986；Gurvitch 等，1987；Siegal 等，1989)，$ErSi_2$(Arnandd'Avitaya 等，1989；Kaatz 等，1990a)，$TbSi_2$(Kattz 等，1990b)，$ReSi_2$(Mahan 等，1991)，以及PtSi(Ishiwara 等，1979)等。局部外延的或纹理结构的$CrSi_2$(Shiau 等，1984)，FeSi(Cheng 等，1984)，以及其它的Pt族(Chang，1986)和难熔硅化物(Chen 等，1986)已生长出来。Si(111)是外延这些硅化物最常用的衬底。读者可以参考关于这些半外延薄膜的外延晶向的详述性文章(Chen 等，1986)。

· p. 435 ·

$CoSi_2$和$NiSi_2$上高质量外延Si的生长业已实现。最好的结果是在(111)面上得到的。在一些早期的工作中，用MBE和SPE得到了厚的双异质结构(>500 Å)(Saitoh 等，1980；Tung 等，1982b；Ishizara，Shiraki，1984)。在双异质结构的最新研究中，焦点集中在较薄(<100 Å)的硅化物薄层，因为它在高速器件方面有潜在的应用(Tung 等，1986a；Rosencher 等，1984)。Si样板层的使用对保持硅化物上均匀Si的生长至关重要(Tung 等，1986a，Hunt 等，1987；Hehz 等，1987；Tung 等，1986b，Hehz 等，1989)。如果没有缓冲层，Si的生长是三维的，并且晶体的质量较差。在$CoSi_2$(111)上可以外延生长A型或B取向的Si，方法是采用根据$CoSi_2$的两种表面结构而特别设计它们的Si样板层，(Tung，Batstone，1988c)．如果对$CoSi_2$的表面结构没有特别当心，那么，Si覆盖层中两种取向都有(d'Anterroches，Arnaudd'Avitara，1986)。目前，也已研制出了由外延的$CoSi_2$和Si组成的超晶格薄层，尽管随着超晶格厚度的增加，结构的质量快速的下降(Hunt 等，1987；Henz 等，1989)。在$NiSi_2$(111)面上，外延的Si常常是B型取向(Ishizaka，Shiraki，1984；Tung 等，1986b；Rizzi 等，1989)。建造在(111)面上的双异质结构具有相当高的结构质量。在平面的$Si/CoSi_2/Si$结构中观察到了晶体管效应，所测量到的通过薄$CoSi_2$基区层的电子传输曾被认为是由通过外延的硅化物薄层的弹道输运引起的(Rosencher 等，1984，1984；Delage 等，1986)．关于掩埋硅化物基区层的结构的更加深入的研究表明所观察到传输的真正机制是穿过硅化物薄层上的针孔(Tung 等，1986a；Hdeng，1985；Hunt，1987)。正如最近的理论计算所解释的那样，不存在穿过$CoSi_2$(111)薄层的弹道输运是由于在Si导带谷的晶体动量缺乏电子态的缘故．(Mattheiss，Hamann，1988；Stiles，Hamann，1989)。由于这个根本的限制，自此以后，外延硅化物的器件制作的努力集中在预刻图形结构的使用上(Ishizaka，Shiraki，1984；Ishibashi，Furukawa，1984；Galstre 等，1988；Miyao 等，1990)。在$CoSi_2$和$NiSi_2$的其它晶向上外延生长Si要比在(111)面上难得多，例如(100)和(110)面．适当地选择Si样板层似乎可以提高$NiSi_2$(100)面上外延Si的质量(Tung 等，1986b；Itho 等，1989)，但是上界面是不稳定的，要产生小平面．在外延$CoSi_2$(100)面上的外延Si层中，常常可以观察到细的纹理结构的薄膜(Tung，Schrey，

1991)。关于 Si 外延生长困难原因的一个的可能解释是与(110)和(100)等有关的硅化物界面有较大的自由能。

• p. 436 •

最近,出现了生长硅化物的完全不同的方法,称为“中延”,且已显示出巨大的潜力,特别是在制作双 M-S 异质结构中(White 等,1987,1989)。向硅单晶中注入高能量、高剂量的金属并经高温退火可形成具有极好的结构和电学特性的埋层硅化物薄层。在 Si 晶体内的硅化物(淀积物)的成核显然比自由表面附近的异质成核过程更有利,这个方法立刻取得了巨大成功,因为高质量 Si/$CoSi_2$/Si(100)和(111)结构的制作可以用热注入及以后的退火方法实现(White 等,1987)。在这些结构中观察到了非常陡变和平坦的界面,然而要求有一个临界注入剂量,大约 $1\times10^{17}cm^{-2}$,才能形成连续的 $CoSi_2$ 埋层。所以硅化物埋层厚度有一个最低极限,约等于 400Å。与 MBE 相比,厚的 $CoSi_2$ 埋层通常在 Si(111)面上是纯的 A 型取向(White 等,1987;Barbour 等,1988;van Ommen,1988b)。$CoSi_2$ 晶体的成核和变粗已有详细地研究,其它硅化物,包括 $CrSi_2$、$CaSi_2$、YSi_2 和 $NiSi_2$ 用“中延”的方法也研制成功了。由于退火过程中 CoSi 晶粒的成核和变粗,不仅使垂直的金属浓度分布变陡,而且退火后硅化物的平面尺寸要比原始的注入图形尺寸小许多,这一特性可以制成埋在 Si 中的很好的 $CoSi_2$ 单晶线(Berger 等,1989)。迄今为止,高能注入已成为制作重要结构 Si/$CoSi_2$/Si(100)的唯一技术。然而,这种方法的缺点是不能生长厚度小于约 400Å 的均匀金属埋层以及有注入残余损伤存在。

8.5.2.2 外延元素金属

Al/Si 界面在集成电路中有许多应用。Si 上外延的 Al 层也有卓越的热稳定性(Missous 等,1986;Yapsir 等,1988a)。Al 和 Si 的晶格非常不匹配,大约 −25%。如果人们考虑的匹配条件是四个 Al 晶格平面对三个 Si 晶格平面,那么可以发现有效失配变小,大约为 0.56%。已证明 Al(111)在 Si(111)面上可以很好地外延。Al 一般在室温下淀积。淀积的薄膜同时包含(111)和(100)取向的晶粒,而在退火温度大 400℃时,薄层将转变为纯的(111)面(LeGoues 等,1986)。Al/Si 界面通常是不平的,可能是差的真空条件和未完全去除 Si 表面的氧化层引起的(LeGoues 等,1986)。然而利用部分离化的 Al 束,已制出成了单晶 Al/Si 之间的平坦界面(Yapsir 等,1988b;Lu 等,1989),这表明在这些条件下,外延在本质上是不相适应的(Lu 等,1989)。银与 Si 具有相似的 4−3 型晶格匹配,最近,在洁净的 MBE 环境下,在 Si(111)面上已生长了厚的 Ag(111)层(Park 等,1988;Park 等,1990)。

• p. 437 •

元素金属也已生长在Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体上,其中最引人注目的是 Al,Ag 和 Fe。GaAs 和 Al 或 Ag 之间存在大的晶格失配。通过旋转 45°方位角,GaAs(100)面上的这两种金属可以获得好的晶格匹配条件。这实际上是在 GaAs(100)上生长 Al(100)的最常见的外延取向(Cho,Dernier,1978;Ludeke 等,1980),然而也观察到了(110)取向的 Al(Ludeke 等,1973)。最近已指出原始 GaAs 表面结构的重构可能会影响 Al 薄膜的外延取向(Donner 等,1989)。在升高温度时,GaAs(100)面上生长的 Ag 是(100)取向,而在室温下则是纯的(110)取向(Ludeke 等,1982,Massies 等,1982)。令人惊奇的是 GaAs(100)面

上的外延 Ag(100)没有方位角的旋转。(110)取向的 Ag 和 Al 的水平晶向可能和 GaAs(100)表面上的一般悬挂键方向有关。已知 As 稳定和 Ga 稳定的表面具有方向相差 90°的悬挂键,从而 Ag(110)面也旋转过 90°(Massies 等,1982)。(110)取向的 Al 也已生长在 GaAs(100)面上,结果如预料的那样,水平旋转 90°可以使平面内晶格常数的匹配更好(Prinz 等,1982)。α-Fe(体心立方)的晶格常数大约为 GaAs 和 ZnSe 的一半。这种好的晶格匹配状况使单晶 Fe 都能在这两种半导体上生长(Prinz,Krebs,1981,1982;Krebs 等,1987;Jonker 等,1987;Farrow 等,1988)。Fe 的生长在 GaAs(110)面上相当容易,并具有常规外延晶向,(Prinz,Krebs,1981,1982),但已经证明在 GaAs(100)面上生长要困难得多(krebs 等,1987)。ZnSe(100)显然是用于外延 Fe 薄膜的更好的衬底(Jonker 等,1987)。高质量的外延 Fe(100)薄膜也可以生长在晶格匹配(2 对 1)的 InGaAs 表面上(Farrow 等,1988)。从外延的 Fe 薄膜上观察到了有趣的磁特性。其它的金属和超晶格也已生长在 GaAs 上,例如生长在 GaAs(110)上的亚稳态体心立方的 Co(Prinz,1985)和生长在 GaAs(100)上的金属超晶格(Baibich 等,1988;Lee 等,1989)。

8.5.2.3 Ⅲ-Ⅴ 簇半导体上的外延金属化合物

除了难熔金属外,大多数的元素金属/Ⅲ—Ⅴ族化合物半导体结构在热力学上是不稳定的。即使中等温度下的退火也常常会引起相互扩散和形成其它化合物相。有两类金属间化合物与Ⅲ—Ⅴ化合物半导体间具有稳定的界面,且有良好的晶格匹配(Sands,1988)。因而有许多好的选择可供与 GaAs 形成稳定的、单晶的、M-S 界面,NiAl(Sands,1988;Harbison 等,1988),CoGa(Palmstorm 等,1989a),NiGa(Guivarc'h 等,1987),CoAl 以及相关的化合物形成一类。它们具有立方的 CsCl 晶体结构,晶格常数是 GaAs 的一半大 1%—2%(Sands,1988),Ga 化物和 Al 化物的确切晶格常数可能会随着化学比的不同而有微小的改变(Wansch,Wachtel,1982)。在 GaAs 或 AlAs(100)上外延薄膜的取向一般为(100)。然而,在(100)GaAs 面上也观察到了(110)取向的生长(Harbison,1988;Palmstrom 等,1989a;Guivarc'h 等,1988)。仔细控制在 AlAs(100)面上的最初反应可成功地获得单晶(100)的 CoAl 和 NiAl 的生长(Harbison 等,1988)。晶格匹配不为零时将在界面上产生了具有小间距的失配位错网络(Sands,1988;Zhu 等,1989)。在这些金属上生长 GaAs 或 AlAs 要求 Ga 化物或 Al 化物在 As_4 蒸汽压的控制下进行,这将导致不稳定性和生成过渡金属 As 化物。这个问题的解决办法是仔细调节 GaAs 或 AlAs 生长前的表面组分(Zhu 等,1989;Sands 等,1990)。在 GaAs 内的 AlAs 包封层之间可以生长薄的(小至 15 Å)NiAl 埋层。然而,通过 AlAs/NiAl 界面时,由于对称性的改变导致界面的每个台阶处都存在相差,而台阶的高度正是奇数原子的平面(这种情况类似于由 Si(100)的表面台阶造成的 GaAs 外延薄膜中的反相畴边界。应该注意的是,至少在理论上,Si 薄膜可以生长在有台阶的 GaAs 表面而没有反相畴边界)。这引起 AlAs/GaAs 外延覆盖层中出现高密度的层错。

• p. 438 •

稀土金属(RE)大多数具有 NaCl 结构,形成了另外一类金属化合物,适合于在Ⅲ-Ⅴ族半导体上外延生长。存在很多可以和 GaAs 晶格紧密匹配的系统(Palmstrom 等,1990)。在 GaAs(100)面上已生长了 ErAs(Palmstrom 等,1988),YbAs(Richter 等,

1988),LuAs(Palmstrom 等,1988b),除此之外还有合金(三元)的化合物,ErP_xAs_{1-x}(Le Corre 等,1990)$Sc_{1-x}Er_xAs$(Palmstrom 等,1989b)。在这些外延系统中通常的外延晶向是(100),研究合金化合物的目的显然是为了获得精确的晶格匹配。InP(100)面上的生长也有研究(Guivarc'h 等,1989)。稀土金属是高化学反应活性的,从而使它们的砷化物能均匀地生长。类似于GaAs的外延生长,稀土金属的As化物可以在As过压下生长,精确的As和稀土金属的比例是不重要的。在$Sc_{0.32}Er_{0.68}As$的生长中观察到了RHEED强度的振荡,表明了均匀的叠层生长。稳定性和晶格匹配条件似乎也适合于一些RE-硫化物/Ⅱ—Ⅳ族化合物半导体系统(Palmstrom 等,1990)。这些还必须要做试验。Ⅲ—Ⅴ族化合物半导体生长在RE单薄层上要比在Al上生长(Zhu 等,1989)困难得多(Palmstrom 等,1988,1990)。生长在RE As上的GaAs具有非常粗糙的表面形貌(Palmstrom 等,1988)。

8.6 金属-半导体界面的结构、动力学和电学特性

8.6.1 外延的硅化物-硅界面

• p. 439 •

毫无疑问,外延的$CoSi_2$-Si和$NiSi_2$-Si界面是结构上最完整的M-S界面。一点也不奇怪,它们也具有最好的特性。高分辨率电子显微镜(HREM)已经常用于外延硅化物界面的原子结构研究。发现A型和B型$NiSi_2$/Si(100)界面均具有7重模式(Cherns 等,1982;Foll,1982;Gibson 等,1983),而发现$NiSi_2$/Si(100)界面为6重结构(Gibson 等,1983;Cherns 等,1984;d'Anterroches,Arnand d'Avitaya,1986)。(用于表示硅化物界面结构的专有名词,例如7重,是以界面上金属原子的最近邻的Si原子为依据的,在体二硅化物晶格中,每个金属原子的配位数为8。)这些结果与X射线驻波(XSW)及中等能量离子散射(MEIS)的研究结果相吻合(van Loenen 等,1985b;Vlieg 等,1986;Zegenhagen 等,1987a;Robinson 等,1988),这些界面的模型示于图8-44中。至于B型$CoSi_2$/Si(111)界面,用HREM(Gibson 等,1982),XSW(Fischer 等,1987;Zegenhagen 等,1987b)和MIES(Fischer 等,1988b)的早期研究结果认为是5重模式。在进行这些实验时,只是对Cherns 等(1982)首先提出的5重和7重结构这两种(111)模式进行了比较,而没有考虑

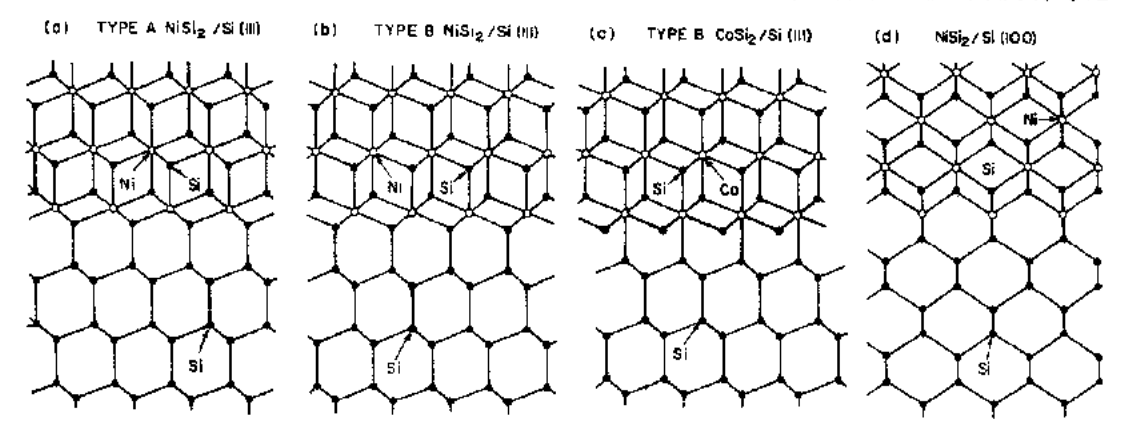


图 8-14 外延硅化物界面的球形和棒形模型

其它的可能性。自从人们了解了 $CoSi_2$ 的表面结构后，即使在表面/界面上，Co 原子仍然有维持 8 重配位的趋向，因而在 B 型界面上 Co 原子保持 5 重配位的概念遇到了挑战。两篇理论文章(Fischer 等，1987；Hamam，1988a)指出与 8 重模式相比，5 重模式具有高的界面自由能。SEXAFS 的研究宣称提供了界面上 8 重配位的直接证据(Rossi 等，1989)，但由于所选择的硅化物薄层生长的制备条件很差，因而这些结果很可能是偶然的(Zegenhagen 等，1990)。B 型 $CoSi_2$/Si(111)的界面结构会随样品的处理而改变，这也就是 7 重配位结构的证据。A 型的 $CoSi_2$/Si(111)也被认为是 7 重配位的(Bulle-Lieuwma 等，1989b)。用 HREM 的仔细研究表明，8 重模式是更可能在实验中观察到的结构(Bulle-Lieuwmadeng，1989b)。在退火后的 $CoSi_2$/Si(100)界面经常观察到 2×1 的重构(双畴)，同时也讨论了决定界面二重聚合的可能的原子结构(Loretto 等，1989)。人们注意到随着这种重构，在 $CoSi_2$/Si(100)界面达到了完全 8 重配位。这种重构的出现机会决定于硅化物薄层怎样制备，在高温退火的样品中这种现象最显著。虽然人们认为在 $NiSi_2$/Si(100)界面也发生了相似的重构，但是一直未观察到。外延的 $CoSi_2$ 和 Si(110)之间的界面经常出现离子散射实验中的消除沟道效应峰和与 TEM 中反差的畴域(Eaglesham 等，1991)。$CoSi_2$ 和 Si 之间刚性移位的存在与实验结果相吻合，刚性移位有一个在平面内的沿着 $[1\bar{1}0]$方向的分量(Eaglesham 等，1991)。应注意到，在所提出的刚性移位中，界面上的 Co 原子可以处于 Si 晶格的空位上，也达到了 8 重配位。其它的硅化物界面，特别是 Pd_2Si/Si(111)，也已用 HREM 进行了研究(Krakow，1982)，但界面是粗糙的，结构是不均匀的。
· p. 440 ·

在外延的硅化物界面上，观察到了令人好奇的 SBH 对外延取向的依赖关系。在 Si(111)面上 A 型和 B 型 $NiSi_2$ 具有明显不同的 SBH(Tung，1984a，b)，外延的 $NiSi_2$/Si(100)界面也有一个不同的 SBH(Levi 等，1987)，导致 n 型 Si(111)面上 B 型 $NiSi_2$ 的 SBH 比 A 型 $NiSi_2$ 高 0.14eV 的结论从一开始就遇到了挑战(Liehrz 等，1985)，这种不一致的原因现在认为是与某个实验条件相关的表面硼沾污(Tung 等，1986c)。外延取向对 SBH 的影响已完全证实(Hanenstein 等，1985；Ospelt 等，1988；Vrijmoeth 等，1990)，每个实验室都测量到了生长在 n 型 Si(111)面上的 A 型 $NiSi_2$ 的低 SBH，约等于 0.65eV。至于 B 型 $NiSi_2$ 的 SBH，存在一些与薄层的制备、二极管的工艺过程、SBH 的测量方法等有关数据的波动(Hauenstein 等，1985；Osplet 等，1988；Virjmoeth 等，1990)。已报道的 B 型 $NiSi_2$ 的 SBH 依赖与薄膜厚度的观察结果(Kikachi，1988，1989)，在其它小组的实验中还未观察到。就像我们前面指出的那样，B 型 $NiSi_2$ 界面上的位错密度不是薄膜厚度的简单函数，而且还与所采用的衬底有关。B 型 SBH 的某些不一致可能与试样中存在小的 A 型区域有关。来自二极管周围的泄漏电流是另一个问题，特别是涉及到高 SBH 时。我们的经验是如果用适当的二极管工艺，很好退火的、具有很低位错密度的单晶薄层表现出高的 SBH，约等于 0.79eV。Si(100)面上 $NiSi_2$ 的 SBH 表现出随薄层制备条件的明显离散性。这是前面提到的在许多生长条件下存在的小凸面的界面。在 n 型 Si(100)面上的最均匀的 $NiSi_2$ 薄层显示出相当低的 SBH，小于 0.5eV(Levi 等，1987；Tung，Schrey，1991)。随着小凸面成份的增加，SBH 增加(Tung，Schrey，1991)。就像前面所断言的那样，更高的 SBH 的观测结果并不表示界面的质量更高(Kikuchi 等，1988)。

SBH 对界面晶向的依赖关系，即对两种相同材料之间的三种不同结构界面具有三种

不同的SBH，在非外延的M-S系统中，并没有观察到这种关系，这和许多现有的SBH理论不相一致。为了理解A型$NiSi_2$和B型$NiSi_2$的SBH的不同，已有许多试验来从实验上测定界面电子态密度。正向偏置电容法已用于获得这些肖特基二极管的界面态密度(Ho等，1986)，然而这一测量方法忽视了少数载流子效应，在正向偏置的肖特基二极管中，少数载流子主宰着导纳(Werner等，1988)。借助电容方法的界面态测量没有牢靠的基准。对A型和B型$NiSi_2$薄层的红外吸收测量结果表明没有有关界面电子态的证据，这和从多晶硅化物薄膜得到的结果形成了鲜明的对比。这些测量方法规定外延硅化物界面上电子态密度的上限为约等于$10^{14}cm^{-2} \cdot eV^{-1}$。最初的理论计算相当简单，以致于得出未弛豫的A型和B型的SBH是相同的(Yongnian等，1986；Ree，Matthai，1991；Bisi，Ossicini，1987)。如果在弛豫界面的键长差别是假设的，那么SBH差别的产生多少是人为的。最近的计算阐明了所观察到的A型和B型SBH差别的起源，发现要观察由界面原子结构的微小变化引起的界面电子特性的差别，必需要非常大的超晶胞尺寸(Fujitani，Asano，1988，1989；Das等，1989；Hamann，1988b)。实验上观察到的A型和B型SBH的差别在这些基本理论计算中得到重复，这和非常复杂的定量计算结果相符是合理的。在这个阶段，将SBH形成的机理归因于与界面原子的特殊结构相关的本征性质似乎是合适的，至少对那些接近完整的M-S界面。

• p.441 •

B型$CoSi_2$/Si(111)界面上的SBH预计也依赖于界面的原子结构(Rees，Matthai，1988)。室温下，在n型Si上生长淀积的厚度为10－50Å Co薄膜，在退火温度大于600℃下时，通常的SBH的范围为0.65－0.7eV(Tung，1984b；Rosencher等，1985；Kao等，1985b)。这些界面具有8重结构。但是最近在更低温下和具有更低位错密度的$CoSi_2$薄层生长的实验制备出了具有相当大SBH变化的界面(Tung等，1989b)。已经观察到了n型Si(111)面上B型$CoSi_2$薄层具有低的小于0.5eV的SBH，这暂时解释为是由界面上的7重结构部分引起的。同时讨论M-S界面上的原子结构变化和相变情况，将是相当复杂的，这是一个特别的系统，尤其需要理论计算给予阐明。Si(110)面和Si(100)面上的单晶$CoSi_2$薄层的SBH值是相似的，在n型衬底上约等于0.7eV。表8-2概括了外延的硅化物界面的SBH值。

表8-2　外延硅化物的肖特基势垒高

硅化物	晶向	衬底	界面结构	SBH	
				n型	p型
$NiSi_2$	A型	Si(111)	7重	0.65	0.47
$NiSi_2$	B型	Si(111)	7重	0.79	0.33
$NiSi_2$	(100)	Si(100)	6重[b]	0.40	0.72
$CoSi_2$	B型	Si(111)	8重	0.67	0.44
$CoSi_2$	(100)	Si(100)	8重[a]	0.71	0.41
$CoSi_2$	(100)	Si(110)	8重[b]	0.70	0.42

a 1×2重构；

b 暂定的。

8.6.2 元素金属的外延

已用 HREM 研究了外延 Al/Si(111)和 Ag/Si(111)界面(Le Goues 等,1986,1987)。高密度的界面台阶和缺陷至今仍阻止对界面结构的明确了解。用部分离化束形成的 Al/Si(111)界面好像平滑一些,但还是不够好(Lu 等,1989)。

在 Al/GaAs 界面发生的 Al-Ga 间交换反应,取决于生长条件(Landgren,Ludeke,1981),在 Fe/GaAs 界面也有重要的反应(Krebs 等,1987)。外延 Al 和 GaAs(100)之间的界面已用许多方法进行了研究(Marra 等,1979;Kiely 等,1988)。MBE 制备的GaAs(100)表面可以有各种重构,这和不同的表面化学比有关,发现某些超结构所具有的周期性保留在 Al/GaAs 界面上(Mizuki 等,1988)。曾有人声称外延 Al 或 Ag 薄层与 GaAs 之间的肖特基势垒高度是原始的 GaAs 表面重构/化学比的函数(Cho,Dernier,1978;Ludeke 等,1982;Wang,1983)。然而,别的研究却得出了不同的结论(Barret,Massies,1983;Svensson 等,1983;Missous 等,1983)。

· p. 442 ·

8.6.3 Ⅲ—Ⅴ簇半导体上的金属化合物

GaAs(AlAs)和许多外延的金属化合物之间的界面已用 HREM 进行研究(Palmstrom 等,1988,1989b;Zhu 等,1989;Sands 等,1990;Tabatabaie 等,1988)。然而,这些界面的原子结构模型化还没有适当地开展。已在 NiAl 上生长的 GaAs 层之间的界面上观察到了重构的证据(Sands 等,1990)。在垂直于 GaAs/AlAs/NiAl/AlAs/GaAs 结构的界面的电子输运中,已经观察到了不连续偏置下的负微分电阻(Tabatabaie 等,1988)。这被看作是 NiAl 薄层中的量子态的反映(Tabatabaie 等,1988)。

8.7 小　　结

我们已简单地概括了外延的金属-半导体结构领域的重要研究进展。显然,这些结构的制造和特性描述方面已完成了许多工作,但仍要求得到更好的结论和更好的电子特性。进一步的研究将有利于我们对 SBH 机理的了解,以及可能有利于下一代器件的研制。

8.8 将来的方向

在本章中,我们试图概括三类典型界面系统的主要结构特性。

由于晶格界面的结构是在相当大的空间频率范围,因此,我们对界面结构与它的电学和光学特性之间相互关系的了解还只是定性的,并且在一些情况下是有争论的。建立界面结构和特性之间的稳定的对应关系将具有重要的科学和技术意义,值得花费很多精力研究。将来在晶格匹配系统领域的挑战,包括在原子级水平控制它们的生长和弛豫模式,从而可以优化其结构以适合于特殊应用。一个更艰巨的任务是形成高质量的侧向界面,从而制造像量子线和量子点那样的低维结构。

对晶格失配系统,我们已学会了生长高质量的赝同晶应变系统,在许多情况下它表现

出激动人心的特性。然而，我们也必须学习获得应变弛豫而同时要控制螺旋位错的密度。这将使得外延的应用具有更普遍的意义，由此具有不同晶格常数的非常完整的外延层可以无限层地重叠起来。在许多实例中，显然有必要在特定数量的张应变和压缩应变条件下生长薄层，而在通常衬底上不能生长这类材料。通过弛豫缓冲层的应变可提供电学特性的一般控制所需要的自由度，而缓冲层的晶格常数可由组分控制。

• p. 443 •

对含有不相似材料的系统，我们必须研究克服与润湿有关的问题，找出发现控制界面能量的方法。只有这样，我们才可以将自己从现在外延的束缚中解放出来，才能在任何材料上生长任何的材料。

我们对界面的非结构特性的了解仍是相当初步的，我们必须研究确定和控制界面本身的电学特性，而不是长成的薄层本身的电学特性，只有这样我们才有希望达到和开拓真正的二维极限。

在界面物理方面还有许多有待研究，我们只有在原则指导下，从数据中提取出普遍性，令人迷惑的各种可能的界面才能系统地控制。这是我们面临的最终挑战。

8.9 致　谢

许多同行专家对本章所描述的工作作出了贡献。我们特别要感谢 F. H. Baumann、D. Batrick，J. L. Batstone，M. Bode，J. C. Bean，J. M. Bonar，J. Cunningham，D. J. Eaglesham，J. M. Gibson，Y. Kim，A. F. J. Levi，J. A. Rentschler，F. Schrey，C. W. Tu，C. A. Warwick，以及 S. M. Yalisove，感谢 A. Bourret，L. C. Feldman，J. P. Harbison，T. M. Lu，J. R. Kwo，C. J. Palmstrom 和 Schroter 的有益讨论。

8.10 参考文献

Alexander, H., Haasen, P. (1968), in: *Solid State Physics*, Vol. 22, p. 27.

Arnaud D'Avitaya, F., Delage, S., Rosencher, E., Derrien, J. (1985), *J. Vac. Sci. Technol*, B3, 770.

Arnaud d'Avitaya, F., Perio, A., Oberlin, J. C., Campidelli, Y., Chroboczek, J.A. (1989), *Appl. Phys. Lett. 54*, 2198.

Baibich, M.N., Broto, J.M., Fert, A., Nguyen Van Dau, F., Petroff, F., Eitenne, P., Creuzet, G., Friederich, A., Chazelas, J. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61*, 2472

Barbour, J.C., Picraux, S.T., Doyle, B.L. (1988), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 107*, 269.

Barret, C., Massies, J. (1983), *J. Vac. Sci. Technol. B1*, 819.

Batstone, J.L., Gibson, J.M., Tung, R.T., Levi A.F.J. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52*, 828.

Bean, J.C., Poate, J.M. (1980), *Appl. Phys. Lett. 37*, 643.

Bean, J.C., Feldman, L.C., Fiory, A.T., Nakahara, S., Robinson, I.K. (1984), *J. Vac. Sci. Technol. A2*, 436.

Berger, S.D., Huggins, H.A., White, A.E., Short, K.T., Loretto, D. (1989), *Nanostructure Physics and Fabrication*, London: Academic Press, p. 401.

Biegelsen, D.K., Ponce, F.A., Smith, A.J., Tramontana, J.C. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 1856.

Biegelsen, D.K., Ponce, F.A., Krusor, B.S., Tramontana, J.C., Yingling, R.D., Bringans, R.D., Fenner, D.B. (1988), *Proc. Mat. Soc. 116*: Choi, H.K., Hull, R., Ishiwara, H., Memanich, R.J. (Eds.). Pittsburg, PA, p. 33.

Biersack, J.P. (1987), *Nucl. Instr. Methods B19*, 32.

Bimberg, D., Christen, J., Fukunaga, T., Nakashima, H., Mars, D.E., Miller, J.N. (1987), *J. Vac. Sci. Technol. B5*, 1191.

Bisi, O., Ossicini, S. (1987), *Surface Sci. 189/190*, 285.

Bode, M., Ourmazd, A., Rentschler, J.A., Hong, M., Feldman, L.C., Mannaerts, J.P. (1990), *Proc. Mat. Res. Soc. 157:* Knapp, J.A., Børgesen, P., Zuhn, R. (Eds.). Pittsburgh, PA, p. 197.

Bonar, J.M., Hull, R., Malik, R.J., Ryan, R.W., Walker, J.F. (1990), *Proc. Mat. Res. Soc. 160:* Dodson, B.W., Schowalter, L.J., Cunningham, J.E., Pollak, F.H. (Eds.). Pittsburgh, PA, p. 117.

Bruinsma, R., Zangwill, A. (1987), *Europhys. Lett. 4*, 729.

Bulle-Lieuwma, C.W.T., van Ommen, A.H., van Ijzendoorn, L.J. (1989a), *Appl. Phys. Lett. 54*, 244.

Bulle-Lieuwma, C.W.T., de Jong, A.F., van Ommen, A.H., van der Veen, J.F., Vrijmoeth, J. (1989b), *Appl. Phys. Lett. 55*, 648.

Cahn, J.W. (1961), *Acta Met. 9*, 525.

Capasso, F., Margaritondo, G. (Ed.) (1987), *Heterojunction Band Discontinuities*, Amsterdam: North Holland.

Chand, N., People, R., Baiocchi, F.A., Wecht, K.W., Cho, A.Y. (1986), *Appl. Phys. Lett. 49*, 815.

Chang, Y.S., Chu, J.J., Chen, L.J. (1986), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 54*, 57.

Chang, K.H., Berger, P.R., Gibala, R., Bhattacharya, P.K., Singh, J., Mansfield, J.F., Clarke, R. (1988), *Proc. of TMS/AIME Symposium on "Defects and Interfaces in Semiconductors"*. Rajaj, K.K., Narayan, J., Ast, D. (Eds.). Warrendale: The Metallurgical Society, p. 157.

Chen, L.J., Cheng, H.C., Lin, W.T. (1986), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 54*, 245.

Cheng, H.C., Chen, L.J., Your, T.R. (1984), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 25*, 441.

Cherns, D., Anstis, G.R., Hutchison, J.L., Spence, J.C.H. (1982), *Philos. Mag. A 46*, 849.

Cherns, D., Hetherington, C.J.D., Humphreys, C.J. (1984), *Philos. Mag. A49*, 165.

Chiu, K.C.R., Poat, J.M., Rowe, J.E., Sheng, T.T., Cullis, A.G. (1981), *Appl. Phys. Lett. 38*, 988.

Cho, A.Y., Dernier, P.D. (1978), *J. Appl. Phys: 49*, 3328.

Comin, F., Rowe, J.E., Citrin, P.H. (1983), *Phys. Rev. Lett. 51*, 2402.

Cook, H.E., Hilliard, J.E. (1969), *J. Appl. Phys. 40*, 2191.

d'Anterroches, C., Arnaud d'Avitaya, F. (1986), *Thin Solid Films 137*, 351.

Das, G.P., Blöchl, P., Andersen, O.K., Christensen, N.E., Gunnarsson, O. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 1168.

Delage, S., Badoz, P.A., Rosencher, E., Arnaud d'Avitaya, F. (1986), *Electron. Lett. 22*, 207.

Deppe, D.G., Holonyak, N., Jr. (1988), *J. Appl. Phys. 64*, R93.

Dodson, B.W. (1988), *Phys. Rev. B38*, 12383.

Dodson, B.W., Tsao, J.Y. (1987), *Appl. Phys. Lett. 51*, 1325.

Donner, S.K., Caffey, K.P., Winograd, N. (1989), *J. Vac. Sci. Technol. B7*, 742.

Dupuis, R.D., Bean, J.C., Brown, J.M., Macrander, A.T., Miller, R.C., Hopkins, L.C. (1986), *J. Elec. Mat. 16*, 69.

Eaglesham, D.J., Cerullo, M. (1991), to be published in: *Proc. Mat. Res. Soc. 198*.

Eaglesham, D.J., Aindow, M., Pond, R.C. (1988), in: *Mat. Res. Proc. Soc. 116*: Choi, H.K., Hull, R., Ishiwara, H., Nemanich, R.J. (Eds.), Pittsburgh: MRS, p. 267.

Eaglesham, D.J., Kvam, E.P., Maher, D.M., Humphreys, C.J., Bean, J.C. (1989), *Phil. Mag. A59*, 1059.

Eaglesham, D.J., Tung, R.T., Headrick, R.L., Robinson, I.K., Schrey, F. (1990), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 159*, 141.

Eaglesham, D.J., Tung, R.T., Yalisove, S.M. (1991), to be published.

Farrow, R.F.C., Parkin, S.S.P., Speriosu, V.S., Wilts, C.H., Beyers, R.B., Pitner, P., Woodall, J.M., Wright, S.L., Kirchner, P.D., Pettit, G.D.

(1988), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 102*, 483.
Fiory, A.T., Bean, J.C., Feldman, L.C., Robinson, I.K. (1984), *J. Appl. Phys. 56*, 1227.
Fischer, R., Morkoc, H., Neumann, D.A., Zabel, H., Choi, C., Otsuka, N., Longerbone, M., Erickson, L.P. (1986), *J. Appl. Phys. 60*, 1640
Fischer, A.E.M.J., Vlieg, E., van der Veen, J.F., Clausnitzer, M., Materlik, G. (1987), *Phys. Rev. B36*, 4769.
Fischer, A.E.M.J., Slijkerman, W.F.J., Nakagawa, K., Smith, R.J., van der Veen, J.F., Bulle-Lieuwma, C.W.T. (1988a) *J. Appl. Phys. 64*, 3005
Fischer, A.E.M.J., Gustafsson, T., van der Veen, J.F. (1988b), *Phys. Rev. B37*, 6305.
Fitzgerald, E.A. (1989), *J. Vac. Sci. Tech. B7*, 782.
Fitzgerald, E.A., Kirchner, P.D., Proano, R., Petit, G.D., Woodall, J.M., Ast, D.G. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52*, 1496.
Fitzgerald, E.A., Watson, G.P., Proano, R.E., Ast, D.G., Kirchner, P.D., Pettit, G.D., Woodall, J.M. (1989), *J. Appl. Phys. 65*, 2688.
Fleming, R.M., McWhan, D.B., Gossard, A.C., Wiegmann, W., Logan, R.A. (1980), *J. Appl. Phys. 51*, 357.
Flohr, Th., Schulz, M., Tung, R.T. (1987), *Appl. Phys. Lett. 51*, 1343.
Föll, H. (1982), *Phys. Stat. Sol. (a) 69*, 779.
Frank, F.C., van der Merwe, J.H. (1949a), *Proc. Roy. Soc. A198*, 205, 216, A200 (1949b), 125.
Freeouf, J.L., Rubloff, G.W., Ho, P.S., Kuan, T.S. (1979), *Phys. Rev. Lett. 43*, 1836.
Freund, L.B. (1990), *J. Appl. Phys. 68*, 2073.
Fritz, I.J. (1987), *Appl. Phys. Lett. 51*, 1080.
Fritz, I.J., Picreaux, S.T., Dawson, L.R., Drummond, T.J., Laidig, W.D., Anderson, N.G. (1985), *Appl. Phys. Lett. 46*, 967.
Fujitani, H., Asano, S. (1988), *J. Phys. Soc. Jpn. 57*, 2253.
Fujitani, H., Asano, S. (1989), *Appl. Surface Sci. 41/42*, 164.
George, A., Rabier, J. (1987), *Rev. Phys. Appl. 22*, 1941.
Gibson, J.M., Bean, J.C., Poate, J.M., Tung, R.T. (1982), *Appl. Phys. Lett. 41*, 818.
Gibson, J.M., Tung, R.T., Poate, J.M. (1983), *MRS Symp. Proc. 14*, 395.
Gibson, J.M., Batstone, J.L., Tung, R.T. (1987), *Appl. Phys. Lett. 51*, 45.
Glastre, G., Rosencher, E., Arnaud d'Avitaya, F., Puissant, C., Pons, M., Vincent, G., Pfister, J.C. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52*, 898.
Gourley, P.L., Fritz, I.J., Dawson, L.R. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52*, 377.
Grabow, M., Gilmer, G. (1987), in: *Proc. Mat. Res. Soc. 94*: Hull, R., Gibson, J.M., Smith, D.A. (Eds.). Pittsburgh: MRS, p. 13.
Guido, L.J., Holonyak, N., Jr., Hsieh, K.C., Baker, J.E. (1989), *Appl. Phys. Lett. 54*, 262.
Guivarc'h, A., Guerin, R., Secoue, M. (1987), *Electron. Lett. 23*, 1004.
Guivarc'h, A., Secoue, M., Guenais, B. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52*, 948.
Guivarc'h, A., Caulet, J., LeCorre, A. (1989), *Electron. Lett. 25*, 1050.
Gurvitch, M., Levi, A.F.J., Tung, R.T., Nakahara, S. (1987), *Appl. Phys. Lett. 51*, 311.
Hagen, W., Strunk, H. (1978), *Appl. Phys. 17*, 85.
Hamann, D.R. (1988a), *Phys. Rev. Lett. 60*, 313.
Hamann, D.R. (1988b), in: *Metallization and Metal-Semiconductor Interfaces*: Batra, I.P. (Ed.). New York: Plenum.
Harbison, J.P., Sands, T., Tabatabaie, N., Chan, W.K., Florez, L.T., Keramidas, V.G. (1988), *Appl. Phys. Lett. 53*, 1717.
Harris, J.S., Koch, S.M., Rosner, S.J. (1987), in: *Heteroepitaxy on Si II. Proc. Mat. Res. Soc. 91*: Fan, J.C.C., Phillips, J.M., Tsaur, B.-Y. (Eds.). Pittsburgh: MRS, p. 3.
Hauenstein, R.J., Schlesinger, T.E., McGill, T.C., Hunt, B.D., Schowalter, L.J. (1985), *Appl. Phys. Lett. 47*, 853.
Hellman, F., Tung, R.T. (1988), *Phys. Rev. B37*, 10786.
Hensel, J.C., Tung, R.T., Poate, J.M., Unterwald, F.C. (1984), *Appl. Phys. Lett. 44*, 913
Hensel, J.C., Levi, A.F.J., Tung, R.T., Gibson, J.M. (1985), *Appl. Phys. Lett. 47*, 151.
Henz, J., Ospelt, M., von Känel, H. (1987), *Solid State Commun. 63*, 445.
Henz, J., Ospelt, M., von Känel, H. (1989), *Surface Sci. 211/212*, 716.
Hirsch, P.B., Howie, A., Nicholson, R.B., Pashley, D.W., Whelan, M.J. (1977), *Electron Microscopy of Thin Crystals*, 2nd ed. Malabar, Florida: Robert E. Krieger.
Hirth, J.P., Lothe, J. (1968), *Theory of Dislocations*. New York: McGraw-Hill.
Ho, P.S., Yang, E.S., Evans, H.L., Wu, X. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 177.
Houghton, D.C. (1991a), *Appl. Phys. Lett. 57*, 1434.
Houghton, D.C. (1991b), *Appl. Phys. Lett. 57*, 2124.
Hull, R., Bean, J.C. (1989a), *J. Vac. Sci. Techn. A7*, 2580.
Hull, R., Bean, J.C. (1989b), *Appl. Phys. Lett. 54*, 925.
Hull, R., Bean, J.C. (1989c), *Appl. Phys. Lett. 55*, 1900.
Hull, R., Fischer-Colbrie, A. (1987), *Appl. Phys. Lett. 50*, 851.
Hull, R., Bean, J.C., Cerdeira, F., Fiory, A.T., Gibson, J.M. (1986), *Appl. Phys. Lett. 48*, 56.
Hull, R., Carey, K.W., Reid, G.A. (1987), *Mat. Res. Soc. Proc. 77*, 455, Warwick, C.A., private communication.
Hull, R., Bean, J.C., Werder, D.J., Leibenguth, R.E. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52*, 1605.
Hull, R., Bean, J.C., Werder, D.J., Leibenguth, R.E. (1989a), *Phys. Rev. B40*, 1681.
Hull, R., Bean, J.C., Eaglesham, D.J., Bonar, J.M., Buescher, C. (1989b), *Thin Solid Films. 183*, 117.
Hull, R., Bean, J.C., Leibenguth, R.E., Werder, D.J. (1989c), *J. Appl. Phys. 65*, 4723.

Hull, R., Bean, J.C., Bahnck, D., Petticolas, L., Short, K.T., Unterwald, F.C. (1991), *Appl. Phys.*, in press.

Hunt, B.D. (1987), *Air Force report*, unpublished.

Hunt, B.D., Schowalter, L.J., Lewis, N., Hall, E.L., Hauenstein, R.J., Schlesinger, T.E., McGill, T.C., Okamoto, M., Hashimoto, S. (1986), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 54*, 479.

Hunt, B.D., Lewis, N., Schowalter, L.J., Hall, E.L., Turner, L.G. (1987), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 77*, 351.

Ichinose, H., Ishida, Y., Furuta, T., Sakaki, H. (1987), *J. Electron Microsc. 36*, 82.

Imai, M., Sumino, K. (1983), *Phil. Mag. A47*, 599.

Ishibashi, K., Furukawa, S. (1984). *Extended Abstracts 16th Conf Solid State Devices and Materials*, Kobe, p. 35.

Ishiwara, H., Hikosaka, K., Furukawa, S. (1979), *J. Appl. Phys. 50*, 5302.

Ishiwara, H. (1980), in: *The Electrochem. Soc. Symp. Proc. 80-2*, 159.

Ishizaka, A., Shiraki, Y. (1984), *Japan. J. Appl. Phys. 23*, L499.

Itoh, M., Kinoshita, M. Ajioka, T., Itoh, M., Inada, T. (1989), *Appl. Surface Sci. 41/42*, 262.

Jimenez, J.R., Hsiung, L.M., Thompson, R.D., Hashimoto, S., Ramanathan, K.V., Arndt, R., Rajan, K., Iyer, S.S., Schowalter, L.J. (1990), *MRS Symp. Proc. 160*, 237.

Jonker, B.T., Krebs, J.J., Prinz, G.A., Quadri, S.B. (1987), *J. Crst. Growth, 81*, 524.

Kaatz, F.H., Siegal, M.P., Graham, W.R., Van der Spiegel, J., Santiago, J.J. (1990a), *Thin Solid Films*, in press.

Kaatz, F.H., Graham, W.R., van der Spiegel, J. (1990b), *Appl. Phys. Lett.*, in press.

Kakibayashi, H., Nagata, F. (1986), *Jap. J. Appl. Phys. 25*, 1644.

Kao, Y.C., Tejwani, M., Xie, Y.H., Lin, T.L., Wang, K.K. (1985a), *J. Vac. Sci. Technol. B3*, 596.

Kao, Y.C., Wu, Y.Y., Wang, K.L. (1985b), *Proc. 1st Int'l Symp. Si MBE*: Bean, J.C. (Ed.). The Electrochem. Soc., p. 261.

Kasper, E., Kibbel, H., Presting, H. (1989), in: *Silicon Molecular Beam Epitaxy*: Kasper, E., Parker, E.H.C. (Eds.). Amsterdam: North Holland, p. 87.

Kiely, C.J., Cherns, D., Eaglesham, D.J. (1988), *Philos. Mag.*

Kikuchi, A., Ohshima, T., Shiraki, Y. (1988), *J. Appl. Phys. 64*, 4614.

Kikuchi, A. (1989), *Phys. Rev. B40*, 8024.

Kim, Y., Ourmazd, A., Bode, M., Feldman, R.D. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 636.

Kim, Y., Ourmazd, A., Feldman, R.D. (1990a), *J. Vac. Sci. Technol., A8*, 1116.

Kim, Y., Ourmazd, A., Malik, R.J., Rentschler, J.A. (1990b), *Proc. Mat. Res. Soc. 159*: Bringans, R.D., Feenstra, R.M., Gibson, J.M. (Eds.). Pittsburgh, PA, p. 351.

Knapp, J.A., Picraux, S.T. (1986), *Appl. Phys. Lett. 48*, 466.

Kohama, Y., Fukuda, Y., Seki, M. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52*, 380.

Krakow, W. (1982), *Thin Solid Films, 93*, 109.

Krebs, J.J., Jonker, B.T., Prinz, G.A. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 2596.

Kuesters, K.H., Alexander, A. (1983), *Physica 116 B*, 594.

Kuesters, K.H., De Cooman, B.C., Carter, C.B. (1985), *Proc. 13th Int. Conf. on Defects in Semiconductors*, 1984: Kimmerling, L.C., Parsey, J.M., Jr. (Eds.). Warrendale: AIME, p. 351.

Kvam, E.P., Eaglesham, D.J., Maher, D.M., Humphreys, C.J., Bean, J.C., Green, G.S., Tanner, B.K. (1988), *Proc. Mat. Res. Soc. 104*: Tung, R.T., Dawson, L.R., Gunshor, R.L. (Eds.). Pittsburgh: MRS, p. 623.

Landgren, G., Ludeke, R. (1981). *Solid State Commun. 37*, 127.

Le Corre, A., Caulet, J., Guivarc'h, A. (1989), *Appl. Phys. Lett. 55*, 2298.

Lee, C.H., He, H., Lamelas, F., Vavra, W., Uher, C., Clarke, R. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 653.

Le Goues, F.K., Krakow, W., Ho, P.S. (1986). *Philos. Mag. A53*, 833.

Le Goues, F.K., Liehr, M., Renier, M. (1987), *MRS Symp. Proc. 94*, 121.

Lee, H.P., Huang, Y.-H., Liu, X., Lin, H., Smith, J.S., Weber, E.R., Yu, P., Wang, S., Lilliental-Weber, Z. (1988), in: *Proc. Mat. Res. Soc. 116*: Choi, H.K., Hull, R., Ishiwara, H., Nemanich, R.J. (Eds.). Pittsburgh: MRS, p. 219.

Levi, A.F.J., Tung, R.T., Batstone, J.L., Gibson, J.M., Anzlowar, M., Chantre, A. (1987), *MRS Symp. Proc. 77*, 271.

Liehr, M., Schmidt, P.E., LeGoues, F.K., Ho, P.S. (1985). *Phys. Rev. Lett. 54*, 2139.

Lilliental-Weber, Z., Weber, E.R., Washburn, J., Liu, T.Y., Kroemer, H. (1987), *Proc. Mat. Res. Soc. 91*: Fan, J.C.C., Phillips, J.M., Tsaur, B.Y (Eds.). Pittsburgh; MRS, p. 91.

Lin, T.L., Sadwick, K., Wang, K.L., Kao, Y.C., Hull, R., Nieh, C.W., Jamieson, D.N., Liu, J.K. (1987), *Appl. Phys. Lett., 51*, 814.

Lin, T.L., Fathauer, R.W., Grunthaner, P.J. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52*, 804.

Lindner, J.K.N., te Kaat, E.H. (1988), *J. Mater. Res. 3*, 1238.

Loretto, D., Gibson, J.M., Yalisove, S.M. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 298.

Louchet, F. (1981), *Inst. Phys. Ser. Conf. 60*. Bristol, G.B. Institute of Physics.

Lu, T.-M., Bai, P., Yapsir, A.S., Chang, P.-H., Shaffner, T.J. (1989), *Phys. Rev. B39*, 9584.

Ludeke, R., Chang, L.L., Esaki, L. (1973), *Appl. Phys. Lett. 23*, 201.

Ludeke, R., Landgren, G., Chang, L.L. (1980), *Vide. Couches Minces, Suppl., 201*, 579.

Ludeke, R., Chiang, T.-C., Eastman, D.E. (1982), *J. Vac. Sci. Technol. 21*, 599.

Luryi, S., Suhir, E. (1986), *Appl. Phys. Lett. 49*, 140.

Maeda, K., Yamashita, Y., Maeda, N., Takeuchi, S.

(1991), to be published in: *Proc. Mat. Res. Soc. 184*.
Mahan, J.E., Geib, K.M., Robinson, G.Y., Long, R.G., Yan, X.H., Bai, G., Nicolet, M.-A., Nathan, M. (1991), to be published.
Marra, W.C., Eisenberger, P., Cho, A.Y. (1979), *J. Appl. Phys. 50*, 6927.
Massies, J., Delescluse, P., Etienne, P., Linh, N.T. (1982), *Thin Solid Films 90*, 113.
Mattheiss, L.F., Hamann, D.R. (1988), *Phys. Rev. B37*, 10623.
Matthews, J.W. (1975), *J. Vac. Sci. Technol. 12*, 126 (and references contained therein).
Matthews, J.W., Blakeslee, A.E. (1974), *J. Cryst. Growth 27*, 118.
Matthews, J.W., Blakeslee, A.E. (1976), *J. Cryst. Growth 32*, 265.
Matthews, J.W., Blakeslee, A.E., Mader, S. (1976), *Thin Solid Films 33*, 253.
Matyi, R.J., Shichijo, H., Tsai, H.L. (1988), *J. Vac. Sci. Technol. B6*, 699.
Miles, R.H., McGill, T.C., Chow, P.P., Johnson, D.C., Hauenstein, R.J., Nieh, C.W., Strathman, M.D. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52*, 916.
Miller, R.C., Tu, C.W., Sputz, S.K., Kopf, R.F. (1986), *Appl. Phys. Lett. B49*, 1245.
Missous, M., Rhoderick, E.H., Singer, K.E. (1983), *J. Appl. Phys. 54*, 4474.
Missous, M., Rhoderick, E.H., Singer, K.E. (1986), *J. Appl. Phys. 59*, 3189.
Miyao, M., Ohshima, T., Nakamura, N., Nakagawa, K. (1990), *MRS Symp. Proc. 160*, 275.
Mizuki, J., Akimoto K, Hirosawa, I., Hirose, K., Mizutani, T., Matsui, J. (1988), *J. Vac. Sci. Technol. B6*, 31.
Noble, D.B., Hoyt, J.L., Gibbons, J.F., Scott, M.P., Ladermann, S.S., Rosner, S.J., Kamins, T.I. (1989), *Appl. Phys. Lett. 55*, 1978.
Ogale, S.B., Madhukar, A., Voillot, F., Thomsen, M., Tang, W.C., Lee, T.C., Kim, J.Y., Chen, P. (1987), *Phys. Rev. B36*, 1662.
Olsen, G.H., Abrahams, M.S., Buiocchi, G.J., Zamerowski, T.J. (1975), *J. Appl. Phys. 46*, 1643.
Okumura, H., Yoshida, I., Misawa, S., Yoshida, S. (1987), *J. Vac. Sci. Technol. B5*, 1622.
Ospelt, M., Henz, J., Flepp, L., von Känel, H. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52*, 227.
Ou, H.-J., Tsen, S.-C.Y., Tsen, K.T., Cowley, J.M., Chyi, J.I., Salvador, A., Morkoç, H. (1989), *Appl. Phys. Lett. 54*, 1454.
Ourmazd, A. (1989), *J. Crys. Growth 98*, 72.
Ourmazd, A., Spence, J.C.H. (1987), *Nature 329*, 425.
Ourmazd, A., Rentschler, J.A., Taylor, D.W. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 3073.
Ourmazd, A., Tsang, W.T., Rentschler, J.A., Taylor, D.W. (1987), *Appl. Phys. Lett. 50*, 1417.
Ourmazd, A., Taylor, D.W., Cunningham, J., Tu, C.W. (1989a), *Phys. Rev. Lett. 62*, 933.
Ourmazd, A., Taylor, D.W., Bode, M., Kim, Y. (1989b), *Science 246*, 1571.
Ourmazd, A., Baumann, F.H., Bode, M., Kim, Y. (1990), *Ultramicroscopy 34*, 237.
Palmstrom, C.J., Tabatabaie, N., Allen, S.J., Jr. (1988), *Appl. Phys. Lett. 53*, 2608.
Palmstrom, C.J., Fimland, B.-O., Garrison, K.C., Bartynski, R.A. (1989a), *J. Appl. Phys. 65*, 4753.
Palmstrom, C.J., Garrison, K.C., Mounier, S., Sands, T., Schwartz, C.L., Tabatabaie, N., Allen, S.J., Jr., Gilchrist, H.L., Miceli, P.F. (1989b), *J. Vac. Sci. Technol. B7*, 747.
Palmstrom, C.J., Mounier, S., Finstad, T.G., Miceli, P.F. (1990), *Appl. Phys. Lett. Jan. 22*.
Park, K.H., Jin, H.-S., Luo, L., Gibson, W.M., Wang, G.-C., Lu, T.-M. (1988), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 102*, 271.
Park, K.-H., Smith, G.A., Rajan, K., Wang, G.-C. (1990), *Met. Trans. A*, in press.
Petroff, P.M., Cho, A.Y., Reinhart, F.K., Gossard, A.C., Wiegmann, W. (1982), *Phys. Rev. Lett. 48*, 170.
Petroff, P.M., Cibert, J., Gossard, A.C., Dolan, G.J., Tu, C.W. (1987), *J. Vac. Sci. and Technol. B5*, 1204.
Phillips, J.M., Batstone, J.L., Hensel, J.C., Cerullo, M. (1987), *Appl. Phys. Lett. 51*, 23.
Pirouz, P., Ernst, F., Cheng, T.T. (1988), in: *Proc. Mat. Res. Soc. 116*: Choi, H.K., Hull, R., Ishiwara, H., Nemanich, R.J. (Eds.). Pittsburgh: MRS.
Pirri, C., Peruchetti, J.C., Gewinner, G., Darrien, J. (1984), *Phys. Rev. B29*, 3391.
Prinz, G.A. (1985), *Phys. Rev. Lett. 54*, 1051.
Prinz, G.A., Krebs, J.J. (1981), *Appl. Phys. Lett. 39*, 397.
Prinz, G.A., Krebs, J.J. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, 2087.
Prinz, G.A., Ferrari, J.M., Goldenberg, M. (1982), *Appl. Phys. Lett. 40*, 155.
Rajan, K., Denhoff, M. (1987), *J. Appl. Phys. 62*, 1710.
Rees, N.V., Matthai, C.C. (1988), *J. Phys. C21*, L981.
Rees, N.V., Matthai, C.C. (1991), to be published.
Reynolds, D.C., Bajaj, K.K., Litton, C.W., Yu, P.W., Singh, J., Masselink, W.T., Fisher, R., Morkoç, H. (1985), *Appl. Phys. Lett. 46*, 51.
Richter, H.J., Smith, R.S., Herres, N., Seelmann-Eggebert, M., Weenekers, P. (1988), *Appl. Phys. Lett. 53*, 99.
Rizzi, A., Förster, A., Lüth. H., Slijkerman, W. (1989), *Surface Sci. 211/212*, 620.
Robinson, I.K., Tung, R.T, Feidenhans'l, R. (1988), *Phys. Rev. B38*, 3632.
Rosencher, E., Delage, S., Campidelli, Y., Arnaud d'Avitaya, F. (1984), *Electron. Lett. 20*, 762.
Rosencher, E., Delage, S., Arnaud D'Avitaya, F. (1985), *J. Vac. Sci. Technol. B3*, 762.
Rosencher, E., Glastre, G., Vincent, G., Vareille, A., Arnaud d'Avitaya, F. (1986), *Electron. Lett. 22*, 699.
Rossi, G., Jin, X., Santaniello, A., De Padova, P., Chandesris, D. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 191.
Saitoh, S., Ishiwara, H., Furukawa, S. (1980), *Appl. Phys. Lett. 37*, 203.

Saitoh, S., Ishiwara, H., Asano, T., Furukawa, S. (1981), *Jpn. J. Appl. Phys. 20*, 1649.
Sakaki, H., Noda, T., Hirakawa, K., Tanaka, M. Matsusue, T. (1987), *Appl. Phys. Lett. 51*, 1934.
Sands, T. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52*, 197.
Sands, T., Harbison, J.P., Tabatabaie, N., Chan, W.K., Gilchrist, H.L., Cheeks, T.L., Florez, L.T., Keramidas, V.G. (1990), *Surface Sci.*, in press.
Scott, M.P., Laderman, S., Kamins, T., Reid, G., Rosner, S.J., Gronet, C., King, C., Hoyt, J., Noble, D., Gibbons, J.F. (1989), *Proc. Mat. Res. Soc. 130*: Bravman, J.C., Nix, W.D., Barnett, D.M., Smith, D.A. (Eds.). Pittsburgh: MRS.
Sheng, H.C., Wu, I.C., Chen, L.J. (1987), *Appl. Phys. Lett. 50*, 174.
Shiau, F.Y., Cheng, H.C., Chen, L.J. (1984), *Appl. Phys. Lett. 45*, 524.
Siegal, M.P., Kaatz, F.H., Graham, W.R., Santiago, J.J., van der Spiegel, J. (1989), *J. Appl. Phys. 66*, 2999.
Spence, J.C.H. (1980), *Experimental High Resolution Electron Microscopy*, New York: Oxford Univ. Press.
Stiles, M.D., Hamann, D.R. (1989), *Phys. Rev. B40*, 1349.
Suzuki, Y., Okamoto, H. (1985), *J. Appl. Phys. 58*, 3456.
Svensson, S.P., Landgren, G., Andersson, T.G. (1983). *J. Appl. Phys. 54*, 4474.
Tabatabaie, N., Sands, T., Harbison, J.P., Gilchrist, H.L., Keramidas, V.G. (1988), *Appl. Phys. Lett. 53*, 2528.
Tamargo, M.C., Hull, R., Greene, L.H., Hayes, J.R., Cho, A.Y. (1985), *Appl. Phys. Lett. 46*, 569.
Tanaka, N., Mihama, K. (1988), *Ultramicroscopy 26*, 37.
Tanaka, M., Sakaki, H., Yoshino, J. (1986), *Jap. J. Appl. Phys. 25*, L155.
Temkin, H., Gershoni, D.G., Chu, S.N.G., Vandenberg, J.M., Hamm, R.A., Panish, M.B. (1989), *Appl. Phys. Lett. 55*, 1668.
Thomsen, M., Madhukar, A. (1987), *J. Crys. Growth, 84*, 98.
Tsao, J.Y., Dodson, B.W., Picraux, S.T., Cornelison, D.M. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 2455.
Tu, K.N., Mayer, J.W. (1978), in: *Thin Films Interdiffusion and Reactions*: Poate, J.M., Tu, K.N., Mayer, J.W. (Eds.). New York: Wiley.
Tu, C.W., Miller, R.C., Wilson, B.A., Petroff, P.M., Harris, T.D., Kopf, R.F., Sputz, S.K., Lamont, M.G. (1987), *J. Crys. Growth 81*, 159.
Tung, R.T. (1984a), *Phys. Rev. Lett. 52*, 461.
Tung, R.T. (1984b), *J. Vac. Sci. Technol. 2*, 465.
Tung, R.T. (1987), *J. Vac. Sci. Technol. A5*, 1840.
Tung, R.T. (1988), in: *Silicon Molecular Beam Epitaxy*: Bean, J.C., Kasper, E. (Eds.). Boca Raton, FL, CRC Press.
Tung, R.T. (1989), *J. Vac. Sci. Technol. A7*, 599.
Tung, R.T., Batstone, J.L. (1988a), *Appl. Phys. Lett. 52*, 648.
Tung, R.T., Batstone, J.L. (1988c), *Appl. Phys. Lett. 52*, 1611.
Tung, R.T., Schrey, F. (1988), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 122*, 559.
Tung, R.T., Schrey, F. (1989a), *Appl. Phys. Lett. 55*, 256.
Tung, R.T., Schrey, F. (1989b), *Appl. Phys. Lett. 54*, 852.
Tung, R.T., Schrey, F. (1989c), *Phys. Rev. Lett. 63*, 1277.
Tung, R.T., Schrey, F. (1991), to be published.
Tung, R.T., Gibson, J.M., Bean, J.C., Poate, J.M., Jacobson, D.C. (1982a), *Appl. Phys. Lett. 40*, 684.
Tung, R.T., Poate, J.M., Bean, J.C., Gibson, J.M., Jacobson, D.C. (1982b), *Thin Solid Films 93*, 77.
Tung, R.T., Gibson, J.M., Poate, J.M. (1983a), *Phys. Rev. Lett. 50*, 429.
Tung, R.T., Gibson, J.M., Poate, J.M. (1983b), *Appl. Phys. Lett. 42*, 888.
Tung, R.T., Nakahara, S., Boone, T. (1985), *Appl. Phys. Lett. 46*, 895.
Tung, R.T., Levi, A.F.J., Gibson, J.M. (1986a), *Appl. Phys. Lett. 48*, 635.
Tung, R.T., Gibson, J.M., Levi, A.F.J. (1986b), *Appl. Phys. Lett. 48*, 1264.
Tung, R.T., Ng, K.K., Gibson, J.M., Levi, A.F.J. (1986c), *Phys. Rev. B33*, 7077.
Tung, R.T., Batstone, J.L., Yalisove, S.M. (1988), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 102*, 265.
Tung, R.T., Schrey, F., Yalisove, S.M. (1989a), *Appl. Phys. Lett. 55*, 2005.
Tung, R.T., Levi, A.F.J., Schrey, F., Anzlowar, M. (1989b), *NATO ASI Series B: Physics, 203*, 167.
Tuppen, C.G., Gibbings, C.J. (1989), in: *Silicon Molecular Beam Epitaxy*. Kasper, E., Parker, E.H.C. (Eds.). Amsterdam: North Holland.
Tuppen, C.G., Gibbings, C.J., Hockly, M., Roberts, S.G. (1990), *Appl. Phys. Lett. 56*, 54.
Tuppen, C.G., Gibbings, C.J. (1990), *J. Appl. Phys. 68*, 1526.
Twigg, M.E. (1990), *J. Appl. Phys. 68*, 5109.
Vandenberg, J.M., Hamm, R.A., Parish, M.B., Temkin, H. (1987), *J. Appl. Phys. 62*, 1278.
Vandenberg, J.M., Parish, M.B., Temkin, H., Hamm, R.A. (1988), *Appl. Phys. Lett. 53*, 1920.
Vandenberg, J.M., Parish, M.B., Hamm, R.A., Temkin, H. (1990), *Appl. Phys. Lett. 56*, 910.
van den Hoek, P.J., Ravenek, W., Baerends, E.J. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 1743.
van der Merwe, J.H., Ball, C.A.B. (1975), in: *Epitaxial Growth, Part b*: Matthews, J.W. (Ed.). New York: Academic, pp. 493–528.
van Loenen, E.J., Fischer, A.E.M., van der Veen, J.F., LeGoues, F. (1985a), *Surface Sci. 154*, 52.
van Loenen, E.J., Frenken, J.W.M., van der Veen, J.F., Valeri, S. (1985b), *Phys. Rev. Lett. 54*, 827.
van Ommen, A.H., Bulle-Lieuwma, C.W.T., Langereis, D. (1988a), *J. Appl. Phys. 64*, 2706.
van Ommen, A.H., Ottenheim, J.J.M., Theunissen, A.M.L., Mouwen, A.G. (1988b), *Appl. Phys. Lett. 53*, 669.
Vlieg, E., Fischer, A.E.M.J., van der Veen, J.F., Dev, B.N., Materlik, G. (1986), *Surface Sci. 178*, 36.
von Känel, H., Graf, T., Henz, J., Ospelt, M.,

Wachter, P. (1987), *J. Cryst. Growth 81*, 470.
Vrijmoeth, J., van der Veen, J.F., Heslinga, D.R., Klapwijk, T.M. (1990), *Phys. Rev. B42*, 9598.
Wang, W.I. (1983), *J. Vac. Sci. Technol. B1*, 574.
Warwick, C.A., Jan, W.Y., Ourmazd, A., Harris, T.D. (1990), *Appl. Phys. Lett.*, *56*, 2666.
Weisbuch, C., Dingle, R., Gossard, A.C., Wiegmann, W. (1981), *Solid State Comm. 38*, 709.
Werner, J., Levi, A.F.J., Tung, R.T., Anzlowar, M., Pinto, M. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 53.
Whaley, G.J., Cohen, P.I. (1990), *Appl. Phys. Lett. 57*, 144.
White, A.E., Short, K.T., Dynes, R.C., Garno, J.P., Gibson, J.M. (1987), *Appl. Phys. Lett. 50*, 95.
White, A.E., Short, K.T., Dynes, R.C., Hull, R., Vandenberg, J.M. (1989), *Nuc. Instr. Meth. Phys. Res. B39*, 253.
Wunsch, K.M., Wachtel, E. (1982), *Z. Metallkde. 73*, 311.
Yalisove, S.M., Tung, R.T., Loretto, D. (1989a), *J. Vac. Sci. Technol. A7*, 599.
Yalisove, S.M., Eaglesham, D.J., Tung, R.T. (1989b), *Appl. Phys. Lett. 55*, 2075.
Yapsir, A.S., Bai, P., Lu, T.-M. (1988a), *Appl. Phys. Lett. 53*, 905.
Yapsir, A.S., Choi, C.-H., Yang, S.-N., Lu, T.-M., Madden, M., Tracy, B. (1988b), *MRS Symp. Proc. 116*, 465.
Yongnian, Xu, Kaiming, Z., Xide, X. (1986), *Phys. Rev. B33*, 8602.
Yu, I., Phillips, J.M., Batstone, J.L., Hensel, J.C., Cerullo, M. (1988), *MRS EA-18*, 11.
Zegenhagen, J., Kayed, M.A., Huang, K.-G., Gibson, W.M., Phillips, J.C., Schowalter, L.J., Hunt, B.D. (1987a), *Appl. Phys. A44*, 365.
Zegenhagen, J., Huang, K.-G., Hunt, B.D., Schowalter, L.J. (1987b), *Appl. Phys. Lett. 51*, 1176.
Zegenhagen, J., Tung, R.T., Patel, J.R., Freeland, P.E. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 980.
Zhu, J.G., Carter, C.B., Palmstrom, C.J., Garrison, K.C. (1989), *Appl. Phys. Lett. 55*, 39.

9 量子线中的霍尔效应

Albert M. Chang
AT&T Bell Laboratories, Holmdel and Murray Hill, NJ, U. S. A.
(束伟民 译 杜立新 校)

目 录

符号和缩写表

$\boldsymbol{A}$	矢势
$\boldsymbol{B}$	磁场
c	光速
E_F	费米能量
$E_{n,k}$	态 n,k 的能量
E_r	回旋能量
e	基本电荷
H	哈密顿算符
h	普朗克常量
I_i	引线 i 的电流
k	量子数
k	玻耳兹曼常量
l_0	磁长度
l_m	非弹性长度
l_ϕ	相干长度
m^*	有效质量
N_H	霍尔电阻公式的分子
n	电子浓度
n	量子数
p	线性动量
q^*	准粒子电荷
R	反射几率
R_c	回旋半径
R_H	霍尔电阻
s, s_0	零磁场霍尔电阻的斜率,常规斜率
T	温度
$\boldsymbol{T}$	透射几率
V	电压
V_g	背栅电压
V_H	霍尔电压

Γ_i	第 i 个态与共振态的耦合
μ	局域化学势
ν, ν_b	朗道能级填充因子，势垒区填充因子
τ_{tun}	隧穿时间
ϕ_n	厄密多项式
$\Psi_{n,k}$	本征态 n,k
ω_c	回旋频率
ω_0	抛物限制势的自然频率
MOSFET	金属-氧化物-半导体场效应晶体管
PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯，电子束光刻胶
QHE	量子霍尔效应
RF	射频

• p. 452 •

9.1 引　言

在过去的几年里半导体微结构的量子输运喜获巨大发展。利用微细加工和晶体生长等前沿技术，探索一个全新的输运领域已成为可能。在这个新领域中，输运性质由具有精确调控特性的电子波散射决定，如不同几何形状的霍尔结、窄缩颈、单杂质准束缚态，或者如表现整数或分数量子霍尔效应的空间区域，而不是由大量的随机杂质的散射决定。因而这种输运在本质上有别于准一维金属量子线或硅 MOSFET 中的扩散系统。在扩散系统中电子的杂质散射的弹性长度仍小于这些器件任何一种几何尺寸，并且这时的散射情况很大程度上决定了输运性质。很多新现象被观察到了。其中著名的例子包括零磁场下弹道点接触的量子化电阻(van Wees 等，1988；Wharam 等，1988)；弱磁场下的弹道电子的电子聚焦(van Houten 等，1988)；弱磁场下弹道结中霍尔电阻的猝灭(Roukes 等，1987；Ford 等，1988a；Chang 等，1989；Ford 等，1989)；非局域挠电阻(Timp 等，1988；Takagaki 等，1988)；窄线中的量子霍尔效应的偏离(Chang 等，1988a)；散射实验涉及显示整数(Haug 等，1988；Washburn 等，1988)和分数(Chang 和 Cunningham，1989；Haug 和 von Klitzing，1989a)量子霍尔效应的势垒；以及在整数(van Wees 等，1989；Komiyama 等，1989；Haug 和 von Klitzing，1989b；Alphenaar 等，1990；McEuen 等，1990)和分数(Kouwenhoven 等，1990；Chang，1990a)量子霍尔效应区域内边沟道的选择性增殖。这一领域中的实验进展是与理论携手并进的。目前，所有的实验都是用量子输运的 Büttiker-Landauer(B-L)公式来分析的，它的基础是输运过程中的散射近似(Büttiker，1986；Landauer，1970；Büttiker，1988a；Baranger and Stone，1989a)。这些公式已被证明对非相互作用的电子系统是相当成功的。已经尝试把这些公式推广到分数量子霍尔效应领域，此时电子-电子相互作用起主要作用(Beenakker，1990；MacDonald，1990；Chang，1990b)，然而，普遍接受的情况尚未出现。

• p. 453 •

在本章中，我们集中讨论量子线中霍尔效应的三个实验：(1) 在新结构中霍尔电阻的猝灭(Chang 等，1989)；(2) 在窄量子线中的从精确量子化偏离的霍尔效应(Chang 等，1988a)；(3) 显示分数量子霍尔效应的势垒中涉及一个电子或带分数电荷的准粒子中透射和反射的实验(Chang 和 Cunningham，1989；Khurana，1990)。在第一个量子霍尔效应猝灭的实验中，我们为了观察弱磁场下霍尔电阻的异常现象，例如电阻被抑制为零，用实验说明了在弹道结结构中产生这种现象的充分和必要条件。在第二个实验中，我们考察了窄线中的量子霍尔效应(von Klitzing 等，1980)，目的是了解精确量子化不再继续保持的条件。我们发现，当线宽约为 2000Å 时，可观察到百分之几的偏离。同样也发现了其它的异常行为，如负纵向电阻和激活能降低。我们确证了这种现象中的共振隧穿机制，并提供了它们存在的实验证据。在弱和中磁场下的这两个实验在适用于非相互作用电子的 B-L 电阻公式的框架内是容易理解的。第三个实验探讨了在电子-电子相互作用起主要作用的高场下发生的量子输运新领域。这里，电子和准粒子从势垒中散射表现出分数量子霍尔效应(Tsui 等，1982)，例如 $\nu=1/3$ 或 $\nu=2/3$ 效应。一种解释认为，推导出的透射和反射几率

可用来直接测量准粒子分数电荷(MacDonald，1990;Chang，1990b;Khurana，1990)。我们使用的实验系统是一个准一维的电子气系统，即光刻成型的 $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ 异质结构器件。

本章如下组织：9.2 节包括对 B-L 公式的讨论，这个公式组成了我们数据分析的基础。其中一个小节是用来讨论这个理论框架中的霍尔电阻。9.3 节讨论了获得准一维电子气系统的亚微米 $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ 异质结器件的制造技术(9.2.4 节)。9.4，9.5，9.6 节描述了上面提到的三个实验。对其它诸如弹道点接触或者 Aharonov-Bohm 量子干涉实验的评论请看 Houten(1990)，Timp(1990)和 Chang(1988b)等人的文章。

9.2 理论框架——B-L 公式

通常电子在金属和半导体中的输运特性是按照半经典 Drude 电导率来理解的。这种电导率与散射长度成正比，而散射长度等于散射时间乘以费米速度。尽管这一散射长度是用量子力学计算得出，但散射过程仍然被看作是经典的。还没有人尝试解释在连续的散射过程中电子波的相位及可能的干涉效应。进一步说，基于确定电流及测定局域性电压，可合理地定义局域电导率或电阻率，其中每个引线的电压由式 $\mu=-eV$ 与化学势相关。然而，当导体的尺寸足够小，以致于导体系统可与量子力学的相干长度 l_ϕ 相比拟时，如图 9-1 所示，用涉及电子波的波散射过程来描述电子输运更合适，就像池塘中丢入石子后许多表面水波的散射一样，此时，测量得到的电阻就和透射和反射几率 T，R 有关了。此外，由于电子波的本性、长程能量和相位弛豫长度，输运中不能在一个小导体内定义局域化学势或局域电导率(电阻率)，而应该考虑包括电流和电压引线的系统总电导或总电阻。强调输运的散射性质这一主要思想已早被 Landauer(1970)提出，近期 Enquist 和 Anderson(1981)各自独立地证明了在合适的条件下，电阻可表示为 $(h/e^2)(R/T)$。近来，Büttiker(1986)在相同的基础上获得的电流和电压引线的合适处理方法，在此之前，Büttiker，Imry，Landauer 和其它人也作了一系列的探索(Büttiker 等，1985;Büttiker 和 Imry，1985)。这种处理使得理论框架可与实验直接联系。得到的 B-L 公式用于直流输运上成功地解释了在半导体和金属量子线中发现的许多新现象，包括磁场下四端电阻的非对称性，把在金属线中最先实验发现颠倒过来(Umbach 等，1984;Benoit 等，1986)。更近期，Baranger 和 Stone(1989a)利用 Kubo 公式重新由线性响应理论推导出了这些公式。

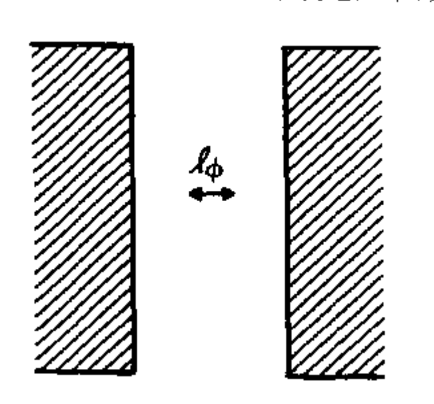


图 9-1　左：比相位相干长度 l_ϕ 大很多的大尺寸器件，可定义局域电导率；右：比相位相干长度 l_ϕ 小的小尺寸器件，不能明确定义局域电导率。阴影区表示电接触

• p. 454 •

9.2.1 基本思想

• p. 455 •

为了得到关于 B-L 公式的直观理解，我们考虑有两根引线的导体(图 9-2)。为简洁起

见，我们观察了一个由两根理想引线连接的量子线区域，每个理想引线被认为是不存在散射，并且通向一个化学势库，库中可发生相位和能量弛豫过程(Büttiker，1986；Stone 和 Szafer，1988；Baranger 和 Stone，1989a)。在相干区域中没有相位和能量弛豫。因而当前的 l_ϕ我们近似认为等于能量弛豫的非弹性长度 l_{in}。用一个理想电压计测出的电压等于化学势除以电子电荷，$V=\mu/(-e)$。通常由于输运的非局域特性，这一电压不等于静电压(Landarer，1970；Büttiker，1988b)。注意任何一个电压的零漂不会造成严重后果。我们特别指出在低于费米能级、仅有一个量子沟道被占据的严格的一维限制极限的情况(见9.2.4 节)。在平衡态状态下，两根引线的化学势是平衡的，并等于 μ_0，或相应等价的费米能 E_F。对任一被占据的能量态，从引线 1 注入的电子在干涉区中被散射，一部分进入引线 2，一部分则被反射回引线 1。透射率和反射率在任何能量下都满足电流守恒条件 $T(E)+R(E)=1$。入射波所携带的电流则正好被从引线 2 注入引线 1 的电流抵消。没有净电流产生。如果我们现在将引线 1 引线 2 的化学势提高一个微小量 $\Delta\mu=\mu_1-\mu_2\ll\mu_0$，而仍有 $\mu_1,\mu_2\approx\mu_0$，此时就会有从引线 1 到引线 2 的非平衡净电流产生，可以用下式表示：

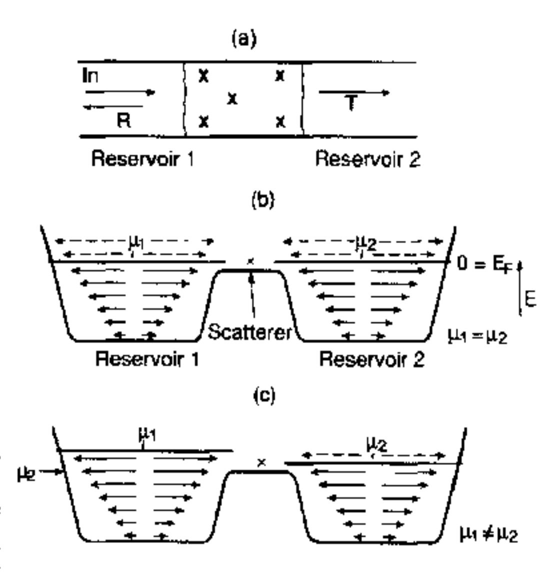


图 9-2 (a) 在引线端库之间含有相干散射区的两引线导体，从库中入射到散射区的电子有投射几率 T 和反射几率 R；(b) 平衡时，两库的化学势 μ_1 和 μ_2 都等于 E_F，不产生电流；(c) 外加电压，库 1 的化学势 μ_1 相对 μ_0 提高，从引线 1 到引线 2 有净电流

$$I=nev=\frac{dn}{dE}\Delta\mu e\frac{1}{h}\frac{dE}{dk}T=-\frac{e}{h}[(1-R)\mu_1-T\mu_2]=\frac{e^2}{h}[(1-R)V_1-TV_2] \tag{9-1}$$

这时，取费米能级 E_F 上的入射率和反射率，并且利用了对所有量子沟道都适用的正向传播的波的态密度与群速度相差一常数 h^{-1}的完全抵消。这一关系式包括电流和测量电压的关系，可完全决定包括引线在内的整个导电系统的电导(或电阻)，其中电压用电导的基本电导单位，e^2/h，及透射和反射几率表达。这一关系式也可推广到导体上连接任意数目的引线的系统。图 9-3 表示一个四引线模型系统。在第 i 根引线上的向外输出的电流的普遍表达式为

• p. 456 •

$$I_i=-\frac{e}{h}[(1-R_{ii})\mu_i-\sum_{j\neq i}T_{ji}\mu_j] \tag{9-2}$$

这里单位几率 1 是指注入量子通道数目为 1，R_{ii}表示在引线 i 中注入的载流子从库中的反射几率，T_{ji}表示在引线 j 中注入载流子入射进引线 i 的几率，因而对电流贡献要取负号。由于电流守恒：

$$R_{ii}+\sum_{j\neq i}T_{ji}=1 \quad 和 \quad R_{ii}+\sum_{j\neq i}T_{ij}=1$$

我们已经勾勒出了 Büttiker-Landauder 公式的主要思想是根据把导体人为地分为有、无

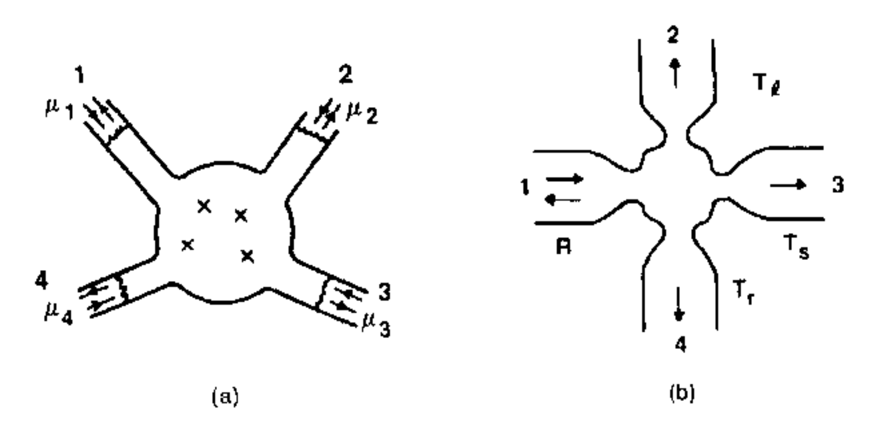


图 9-3　四引线导体模型：(a) 通常情况；(b) 四重对称霍尔结，其中，T_l 是往左的透射几率，T_r 是往右的透射几率；T_s 是直接通过的透射几率，R 是反射几率

相位和能量弛豫过程的空间区域。在一个实际系统中，这些过程在整个导体中统计地发生，发生几率为指数型(近似分别为 e^{-L/L_ϕ}, $e^{-L/L_{in}}$，其中 L 是散射区域的尺寸)。这样我们希望这一公式能包含基本物理思想，并且在低温下当弛豫长度变长时能变得更精确。为简便起见假定 l_ϕ 与 l_{in} 大致相等。当然，严格来说，化学势库可充当载流子的源和漏的概念甚至在有经典极限的情况下都可适用，在经典极限下，电子波的相位相干可忽略。因此，区别两种不同的传输区域是有用的：$l_\phi \approx l_{in} \approx l$ 和 $l_\phi \ll l_{in} \ll l$。第三种可能 $l_\phi > l_{in}$ 不会发生，因为一个非弹性过程必然引起相位的随机化。第一种可能描述了量子干涉起主要作用时的完全量子相干传输；第二种可能则描述了干涉效应不是无关的就是最终被得到平衡的情况。然而，载流子入射和反射的概念仍然有效。

9.2.2　磁场反转下的特殊对称性

部分地，B-L 公式被发展用来解释磁场反转条件下观察到的四端纵向电阻的失称，而这是以前的公式所不能解释的(Umbach 等，1984；Benoit 等，1986)。由 B-L 公式得到的广义电阻形式并不能仅以散射矩阵中的对角元来表示，还和非对角元有关。因此，四端电阻的对称只发生在时间完全反转的条件下，相应的电压和电流引线的互换，及磁场的反转。这一基本预言已经在半导体系统中得到实验证实(van Houten 等，1990)。

为了清晰地看到这个对称性，考虑如图 9-3 中四引线导体的特殊情形。在引线 i 和引线 j 中通过电流，在引线 k 和 l 中的测量电压，此时电阻 $R_{ij,kl}$ 可如下表示(Büttiker，1986)：

· p. 457 ·

$$R_{ij,kl} = \frac{h}{e^2}\,\frac{T_{ik}T_{jl} - T_{il}T_{jk}}{D} \tag{9-3}$$

$$\begin{aligned} D = {} & T_{12}[T_{23}T_{34} + T_{24}(1 - R_{33})] + T_{13}[T_{24}T_{32} + T_{34}(1 - R_{22})] \\ & + T_{14}[T_{24}(1 - R_{33}) + T_{21}(1 - R_{33}) + T_{23}T_{34} + T_{23}T_{31}] \qquad (9\text{-}4a) \\ = {} & \frac{1}{4}[(1 - R_{11})(1 - R_{22})(1 - R_{33}) + (1 - R_{11})(1 - R_{22})(1 - R_{44}) \\ & + (1 - R_{11})(1 - R_{33})(1 - R_{44}) + (1 - R_{22})(1 - R_{33})(1 - R_{44})] \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&-\frac{1}{4}[T_{12}T_{21}(1-R_{33})+T_{13}T_{31}(1-R_{22})+T_{23}T_{32}(1-R_{11})\\
&+T_{12}T_{21}(1-R_{44})+T_{14}T_{41}(1-R_{22})+T_{24}T_{42}(1-R_{11})\\
&+T_{13}T_{31}(1-R_{44})+T_{14}T_{41}(1-R_{33})+T_{34}T_{43}(1-R_{11})\\
&+T_{23}T_{32}(1-R_{44})+T_{24}T_{42}(1-R_{33})+T_{34}T_{43}(1-R_{22})]\\
&-\frac{1}{4}[(T_{12}T_{23}T_{31}+T_{13}T_{21}T_{32})+(T_{12}T_{24}T_{41}+T_{14}T_{21}T_{12})\\
&+(T_{13}T_{34}T_{41}+T_{14}T_{31}T_{43})+(T_{23}T_{34}T_{42}+T_{24}T_{32}T_{43})]
\end{aligned}
\tag{9-4b}
$$

入射和反射机率服从全时间反演对称：$T_{ij}(B)=T_{ji}(-B)$和$R_{ii}(B)=R_{ii}(-B)$。因此，分母D在磁场反转和下标i,j,k,l的任意对换下都是明显对称的。另一方面，分子$(T_{ik}T_{jl}-T_{il}T_{jk})$在磁场反转下的对称则必须在电流和电压引线同时变换的情况下才发生。这种基本的对称在导体中一直显现，无论该导体有几个引线(Büttiker，1988b)。

9.2.3 任意磁场的概述

B-L公式的发展最初是由弱磁场下的实验发现的，在这些实验中磁场效应只是反应在对零场波函数加一个Aharonov-Bohm相因子(Aharonov和Bohm，1959)。只有在任意磁场下公式的有效性被证实以后，公式才能发挥出全部威力。理论上，这一重要的结论由Büttiker(1988a)通过金属接触区界面和半导体区界面的适当处理得到的，其中金属接触区中的传导通过大量的沟道进行，而半导体中，传导则通过Landau沟道。这一结果已由Baranger和Stone(1989a)通过Kubo公式由线性响应理论推出。

9.2.4 量子沟道或模

在这一小节中，我们引入沟道或模的概念将上述严格一维极限时的讨论推广到准一维时的情况，此时在费米能级以下有数个沟道被占据。n型GaAs-$Al_xGa_{1-x}As$异质结在被光刻前，其电子系统在本质上是二维的。在异质结界面上存在禁带宽度不连续和带的偏移，使电子驻留在GaAs一边。在垂直于界面的自由度上，定义为z方向，电子只占据最低可获得的量子能级，其束缚能约为150meV，第一激发能约为15meV。在平行于界面的其它自由度，xy方向，电子可自由移动。

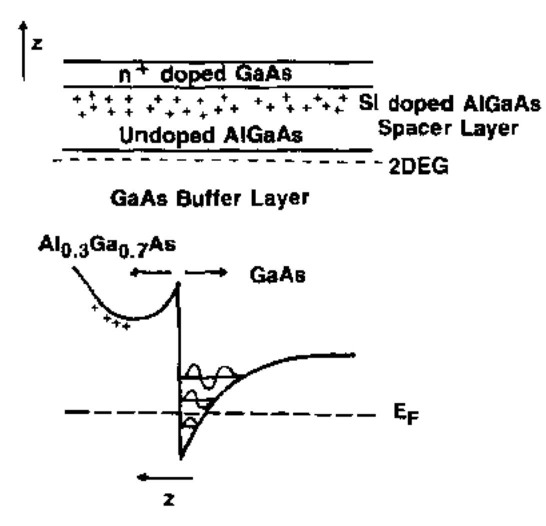


图9-4 上：n型调制掺杂的GaAs-$Al_xGa_{1-x}As$异质结的层结构。z是生长方向，2D电子气驻留在GaAs一侧。下：导带图。在GaAs-$Al_xGa_{1-x}As$界面的能带不连续在GaAs一侧产生限制势阱。在阱中沿z方向，形成分立能级。当费米能量为典型值约10meV时，只有最低能级被占据。在平行于界面的xy平面，电子自由运动。因此，这个电子系统本质上是二维的

作为上述能量结构的一个结果，对费米能级高于最低能级约10meV，z方向的自由度被冻结，尤其对输运实验进行的低温条件($T<77$K)和本质上的二维系统(见图9-4)。

• p.458 •

通过对这一异质结表面，xy平面，利用

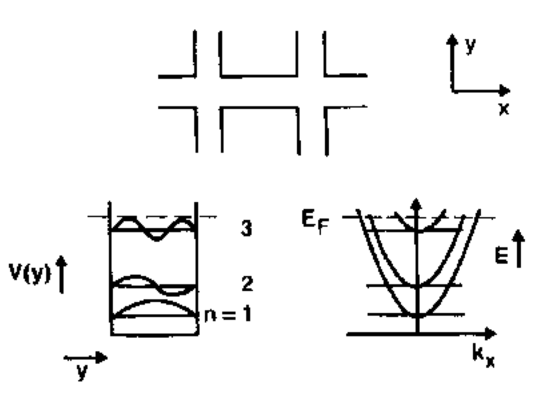


图 9-5　沟道或模。沿导体的 k 方向，限制势阱中的本征能级是分立的。在窄线中，低温下这些能级是易于分辨的。对每一能级，在 x 方向有一组连续的 k 态，其能量依赖于动量 $\hbar k$ 的平方。每一 y 方向本征态，连同 x 方向的连续 k 态，组成一个沟道或模。图中，低于费米能级 E_F 的三个沟道被占据

化学腐蚀或静电边栅工艺形成一个图形，使 y 方向上电子被限制在小于 3000Å 的宽度范围内。在这个方向上的电子本征态呈间隔约为 1meV 的分立能级。当温度 $T<4\text{K}$，即 $kT\leqslant 0.3\text{meV}$ 时，这些本征态容易确定的。沿 x 方向的第二个自由度保持不变，存在向前或向后的有连续能谱的平面波本征态，其能量与动量的二次方相关。因而对 y 方向上的每个本征态，在 x 方向存在如图 9-5 所示的有连续能谱的 k 态，合起来，它们被称为一个沟道或模。如图 9-5(a)和 9-5(b)所示，低于费米能级有三个沟道被占据。在最简近似下，假设 y 方向的限制势是方势阱。这与直角微波导管中仅允许模量传播完全类似。

在有垂直磁场的情况下，尤其是强磁场，电子本征态和波函数与上面描述的零磁场情况有很大不同。磁场引入了一个新的长度量——磁长度，$l_0=[\hbar c/eB]^{1/2}=[\hbar/m^*\omega_c]^{1/2}$，与电子的回旋半径 R_c 成正比。当 R_c 远大于 y 限度势引入的宽度 W 时，零磁场下的波函数和能级是很好的近似。在中等磁场下，$R_c\approx W$，波函数表现出静电限制势和磁限制势的混合性质。在强磁场下，$R_c\ll W$，本征态有类似朗道能级的行为，即波函数在 x 方向仍是平面波，但在 y 方向被高斯型局域于不同的空间点上，并具有局域长度 l_0。由于在 y 方向的边界上静电限制势能量高，所以边界上的态的能量比体内的要高。值得注意，对任意磁场，在 x 方向的 k 仍然是一个完整量子数。

· p. 459 ·

为说明本征态和波函数中这些特性的变化，我们考虑抛物型限制势的情况，$V(y)=\frac{1}{2}m^*\omega_0^2y^2$，这种限制势的分析解在任意磁场下都能得到(Kaplan 和 Warren，1986；Berggren 等，1986)。我们采用朗道规范，$A=-By\boldsymbol{x}$，其中 $\boldsymbol{x}$ 是 x 方向的单位矢量，可保持哈米顿量 x 方向的平移不变性。我们得到

$$H=\frac{1}{2m^*}\left(\boldsymbol{p}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+\frac{1}{2}m^*\omega_0^2y^2$$

$$\boldsymbol{A}=-By\boldsymbol{x}$$

$$\Psi_{n,k}=\mathrm{e}^{ikx}\phi_n(y-y_k)\mathrm{e}^{-\frac{(y-y_k)^2}{2l^2}} \tag{9-5}$$

$$E_{n,k}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega+\frac{1}{2}m^*\omega_0^2y_k^2+(1/2m^*)\hbar^2k^2(\omega_0/\omega)^1$$

其中，m^* 是电子的有效质量，$k=2\pi n/L_x\,(L_x\to\infty)$，$\omega_c=eB/m^*c$，$\omega^2=\omega_0^2+\omega_c^2$，$l=[\hbar/m^*\omega]^{1/2}$，$y_k=(\omega_c/\omega)\cdot kl^2$，$\phi_n$ 是 n 阶谐振子波函数的 Hermite 多项式。速度算符的期望值，$\boldsymbol{v}=(1/m^*)[\boldsymbol{p}+(e/c)\boldsymbol{A}]$，为

$$\left\langle\psi_{n,k}\left|\frac{1}{m^*}\left(\boldsymbol{p}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\right|\psi_{n,k}\right\rangle=\frac{1}{m^*}hk\left(1-\frac{\omega_c^2}{\omega^2}\right)\boldsymbol{x} \tag{9-6}$$

在弱磁场下，$\omega_c \ll \omega_0$，y 方向的本征态波函数与抛物势阱 $V(y)=\frac{1}{2}m^*\omega_0^2y^2$ 中的谐振子波函数相同。对给定的 n 阶谐振子，在 x 方向是有连续能谱的平面波。在 y 方向，波函数扩展到整个势阱并在 x 方向有期望速度 $\hbar k/m^*$。当 B 增强时，磁矢 $\boldsymbol{A}$ 在 y 方向贡献一个二次方项的限制势。对每一个 k，总的抛物限制势的中心不再位于 0，而位于 $y_k=(\omega_c/\omega)kl^2$。在强磁场下 $\omega_c \gg \omega_0$，能谱回旋运动能量 $\hbar\omega_c$，即朗道能级之间的间距，加上有交叉电磁场产生的漂移运动的动能项，其漂移速度为 $\boldsymbol{v}_d=(\nabla V\times\boldsymbol{B})/B^2$。在指数为 n 的沟道内，越接近边界的状态能量越高。波函数被高斯型局域于 y_k 附近约 l_0 的范围内，在相反的边界上的漂移速度方向相反。

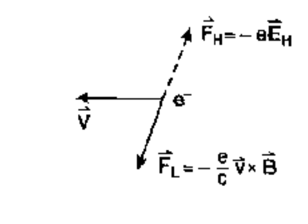
9.2.5 多沟道输运公式

可直接把 B-L 公式推广到多沟道情况。只需 $(1-R_n)$ 替换成 $N-\sum\limits_{m,n}R_{n,mn}$，把 T_p 替换成 $\sum\limits_{m,n}T_{p,mn}$，其中 N 是总沟道数，m 和 n 分别是第 i 个和第 j 个引线的第 m 个和第 n 个沟道。

9.2.6 霍尔电阻

· p. 460 ·

现在我们在新的输运理论框架内来讨论霍尔电阻。用经典力学看，霍尔电压是由洛仑兹力 $\boldsymbol{F}_L=-(e/c)\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}$ 对电荷运动的分离作用产生的，如图 9-6 所示。由于电流流动，电子偏移到一个边界直到由电荷积累产生的电场力正好与洛仑兹力平衡为止，结果在垂直于电流的方向上产生霍尔电压。霍尔电阻就被定义为霍尔电势 V_H 与电流 I 之比。类似地，熟悉的纵向电阻 R_{xx} 被定义成沿电流方向的电压降除以电流 I。



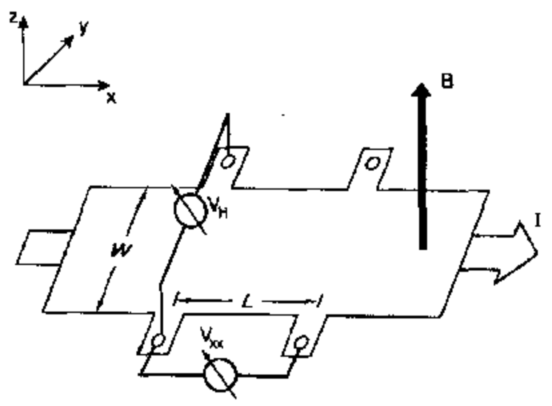


图 9-6 霍尔电阻 R_H 和纵向电阻 R_{xx}。经典情况下，横跨电流的霍尔电压 V_H 由霍尔电场 E_H 产生。电场的决定条件是洛仑兹力 F_L 被 E_H 产生的力平衡

为获得在 B-L 公式中的霍尔电阻的直观理解，考虑一种能容易得到的几何结构，如图 9-3b 所示的四端对称霍尔结。由四端对称性，我们得到 $R_{11}=R_{22}=R_{33}=R_{44}\equiv R$，$T_{12}=T_{23}=T_{34}=T_{41}\equiv T_L$，$T_{21}=T_{32}=T_{43}=T_{14}\equiv T_K$，及 $T_{13}=T_{31}=T_{24}=T_{42}\equiv T_S$，其中 T_L，T_R 和 T_S 分别是向左、向右和向前的透射几率。将这些几率插入方程(9-3)，我们发现对 $R_H=R_{13,21}$ 有

$$R_H=\frac{h}{e^2}\frac{(T_L-T_R)}{[(N-R)^2+T_S^2-2T_LT_R]} \tag{9-7}$$

这个公式表明霍尔电阻是由于电子向左转弯跟向右转弯的几率不同引起的。在磁场下，这

个差异是由使电子偏向一边的洛仑兹力引起的。这个公式是能直觉感受到的。在以下的章节里，我们将用这个公式来分析几个实验的结果。在普通情况下，霍尔结没有特别的对称性，R_H 仍然能用向左跟向右透射几率的差异来表达。

9.3　器件制作

亚微米 GaAs-Al$_x$Ga$_{1-x}$As 异质结器件的制作方法在世界各地的实验室独立发展成功。为获得亚微米精度，必须用电子束或X光光刻。电子束光刻用途广泛，并用容易使用，是大多数研究小组所选择的技术。为获得大范围的特性尺寸，例如从亚微米区域到大尺寸电接触的引线，光刻是必须的。光刻方法随电子气在光刻图案的侧向限制而不同。可分成三类：1）浅化学腐蚀(van Houten 等，1986；Behringer 等，1987)；2）静电边栅(Thornton 等，1986；Zheng 等，1986)；3）浅离子损伤(Scherer 等，1987)。前两种技术的限制机制是静电力，而第三种技术被认为是由于在离子损伤区域的电子迁移率大幅降低。

我们所讨论的实验中的器件都是用第一种技术制作的，其过程如下：

• p.461 •

制作过程分五部分：1）用铟接触合金做电子气的欧姆接触；2）用电子束曝光刻出窄线条；3）合金化和剥离来产生窄线条的腐蚀掩膜；4）光刻出从窄线条到铟接触的引线框架；5）化学腐蚀掩膜下的 AlGaAs 层，对电子气进行侧边限制。这些步骤在图 9-7 中示意画出。

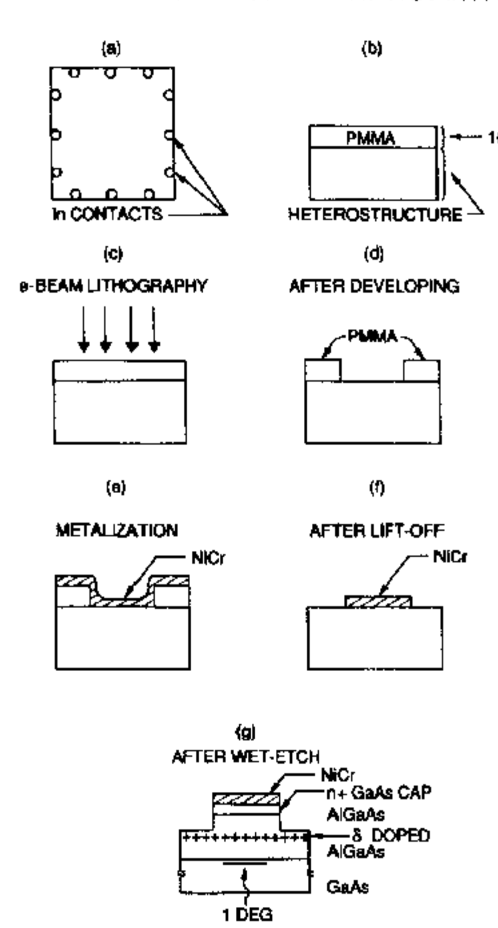


图 9-7　亚微米器件制作过程的示意图
(Owusu-Sekyere 等，1988)

详细过程如下(Owusu-Sekyere 等，1988)：首先，对每个接触用焊铁在约 3mm×3mm 的 GaAs-Al$_x$Ga$_{1-x}$As 异质结晶体的表面铺上一薄层铟，在 450℃，氮气氛中合金化 5 分钟。将一层 1000Å 厚的电子束光刻胶，聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)，涂在表面，160℃下烘烤 2 小时。在能量为 30keV，剂量 100μC·cm^{-2}电子束下曝光，获得含有亚微米细节的所需图案，接着在乙二醇乙基醚：甲醇＝3：7(体积比)的混合液中显影 15 秒，去掉被曝光的部分。再在样品上热蒸发一层金属，一般是镍(250Å)或金(150Å)。在丙酮中剥离，并加超声波搅动，留下金属腐蚀掩膜与刻写的图案相同，而在表面其它地方无光刻胶或金属。再利用光刻把电子束图案延伸到铟接触以提供电学测量所需的引线，然后采用化学腐蚀。这是一个关键步骤，因为腐蚀太浅就不能隔离不同的图案，而腐蚀太深将完全耗

尽窄区域而不能导电。腐蚀一般分两个步骤：第一部，隔离引线延伸部分；第二部，更细致的腐蚀以分离窄区域。在腐蚀半导体前，用氧等离子腐蚀来除去残余在无掩膜区域表面上的PMMA或光刻胶聚合物——一层薄的聚合物将大大降低腐蚀速率。

• p.462 •

第一次腐蚀是在光刻胶保护下的电子束刻写区域。再做一次比较深的腐蚀，通常≥400Å，远低于掺硅$Al_xGa_{1-x}As$层的位置。腐蚀剂可以是非选择性湿法腐蚀如H_3PO_4：H_2O_2：H_2O(1：1：38)，其腐蚀速率为1200Å·min^{-1}，或射频等离子腐蚀，气体为CCl_2F_2和惰性气体(如He)的混合物，在气压5mTorr，气流20sccm，15W射频激发的条件下，对AlGaAs的腐蚀速率为100Å·min^{-1}，对GaAs为200Å·min^{-1}。第二次腐蚀是在掺硅层表面进行的浅腐蚀，通常深度为250Å，在第二次光刻露出电子束图案同时保护引线后进行。隔离不够(腐蚀太浅)与亚微米特性的完全耗尽(腐蚀太深)之间的差距是大约15到40Å。腐蚀成功后，从腐蚀墙算起的耗尽层宽度约为1000—1500Å。因此光刻变长5000Å(0.5μm)的实际电学宽度为2000—3000Å。

9.4 新几何结构中霍尔电阻的猝灭

通常，我们熟知霍尔电阻在低磁场下与B成正比，对单极载流子，在cgs单位制下的系数等于$1/[n(-e)c]$，其中n是载流子浓度，$-e$是电子电荷。因而，霍尔电阻的测量发展成测定金属或半导体中载流子浓度的标准技术。然而，最近Roukes等(1987)，Chang等(1988b)和Timp(1987b)等人发现在宽度约为2000Å的弹道GaAs-$Al_xGa_{1-x}As$异质霍尔结中，低磁场下的霍尔电阻发生一些异常现象。最引人注目的特征是在$B\leqslant 2kG$的正和负的磁场下，霍尔电阻受抑制并接近于零，一般称为霍尔电阻的"猝灭"，以及"最后平台"特征，使人想起在正好高于猝灭区域的磁场下的量子霍尔平台(Timp等，1987b；Chang等，1988b；Roukes等，1987)。起初，人们认为一个窄宽度均匀的尖四引线结是猝灭异常所必须的。这种理解导致了基于的突变结电子散射的很多理论和数值计算(Baraner和Stone，1989b；Kirczennow，1989；Ravenhall等，1989；Schult等，1990)。结果最令人费解的是因为在该模型中，猝灭只发生在电子浓度或费米能的特殊值，与实验结果形成鲜明的对比(Ford等，1988a)。对猝灭现象的认识是在结区域的扩展处引入新的结几何结构的实验(Chang等，1989；Ford等，1989)和理论(Baranger和Stone，1989b；Beenakker和van Houten，1989a)都取得突破进展后才加深的。在本节中，我们评述一下我们对理解霍尔电阻猝灭和最后平台异常的贡献。特别是，我们用实验确定了观察到猝灭行为的充分必要条件，方法是通过研究一系列含有宽结区的弹道结，每个结区在接入引线处分别有四、三、二或一个引线来接纳窄缩颈。我们发现只有几何结构为四端缩颈形成"量子点"才能在相当大的电子浓度范围内引起霍尔电阻的完全猝灭，而含有越少缩颈的结就越少或没有发生猝灭行为。我们的结果提供了充分的证据表明异常现象是由结几何结构的电子散射引起的而不是由别的机制如电子-电子相互作用引起的。

• p.463 •

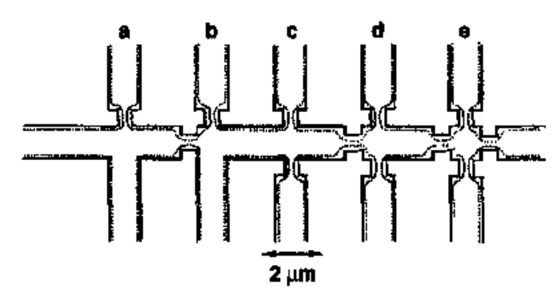


图 9-8 含有新形状霍尔结的器件的示意图。实线表示光刻定义的图案，虚线表示近似的导电结构(Chang 等，1989)

9.4.1 实验

9.4.1.1 器件特性

我们在图 9-8 中画出了含有霍尔结的器件。实线是光刻确定的线条，虚线是近似的导电区域。光刻线宽在宽区域是 1μm，在缩颈是 0.5μm，其中导电区宽度分别是约 0.8μm 和 0.2μm。器件的原始材料在 4.2K 下的迁移率为 320 000cm² · V⁻¹ · s⁻¹，电子浓度 $3.3\times10^{11}cm^{-2}$。器件本身的迁移率为 180000cm² · V⁻¹ · s⁻¹，约化密度 $2.75\times10^{11}cm^{-2}$，其相应的弹性散射长度为 1.6μm，这比结区要大得多。在测量温度 4.2K 下，非弹性散射长度 l_{in}要超过 5μm，而相位相干长度 l_ϕ大约是 1.2μm。因此，这是一个能直接应用 B-L 公式的系统，但由结的多重反射引起的量子干涉效应消失了。所以，通过我们的结的输运是弹道的。

· p.464 ·

9.4.1.2 数据结果—— 四缩颈结的猝灭现象和其它结中无猝灭现象

我们在频率为 23Hz，激发电流 5nA 的锁相器上进行测量，电流通过主要的水平沟道。图 9-9 是四端结在不同的背栅电压下的霍尔电阻 $R_{Hall}=V_{Hall}/I$ 与磁场的关系，磁场大小在±3kG 之间。较大的正栅电压相应于较高的电子浓度。在−200V，霍尔电阻在 $B=0$ 附近区域不发生猝灭。从−125V 到+25V 区间，可观察完全猝灭，而在此之上，猝灭行为又消失。其它研究人员也观察到这种猝灭行为的出现和消失(Ford 等，1988a 和 1989；Roukes 等，1990)。与 V_g 或电子浓度 n 的关系可通过在 $B=0$ 时的霍尔电阻的斜率 s 与从 3kG 到 6kG 区域外推的通常斜率 s_0 的比值来总结，其结果如图 9-10。很明显，当电子浓度在 $1.6\times10^{11}cm^{-2}$ 和 $2.2\times10^{11}cm^{-2}$之间时，能观测到猝灭现象，而在更高或更低的浓度，霍尔斜率接近于通常值。粗略估计窄端的量子沟道数目对猝灭区域的低限为 5，高限为 9。这些估计值是从单个缩颈的两端电阻得到的，其期望值为$h/(2ie^2)$，i 是沟道数(van Wees 等，1988；Wharam 等，1988)。在四缩颈的分立器件中，猝灭结果已能复现。这些结果结论性地表明霍尔电阻的猝灭可发生在这种新几何结构的

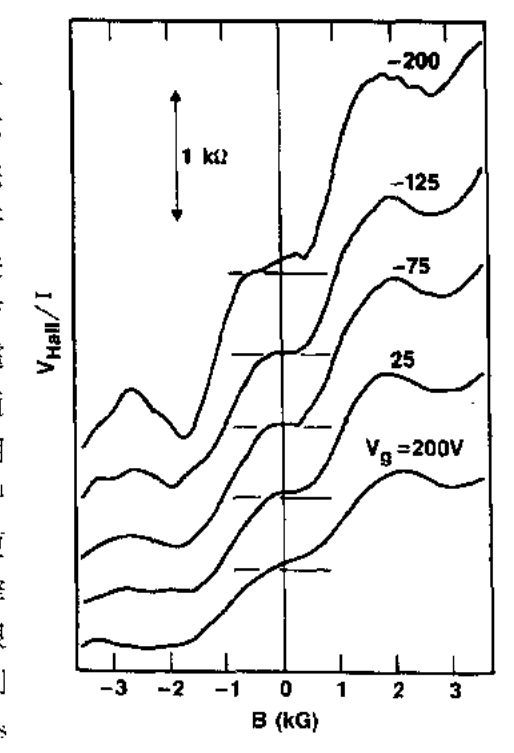


图 9-9 四缩颈结的霍尔电阻，$R_{Hall}=V_{Hall}/I$ 与磁场的关系。温度为 4.2K，磁场范围±3kG，轨迹线相应于不同的背栅电压(Chang 等，1989)

霍尔结中。

• p. 465 •

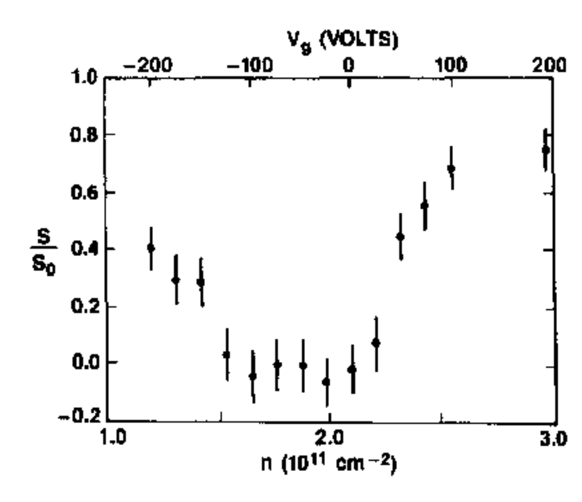


图 9-10 四缩颈结中，$B=0$ 时霍尔梯度 s 与常规梯度 s_0 的比值与电子浓度和后栅电压的关系（Chang 等，1989）

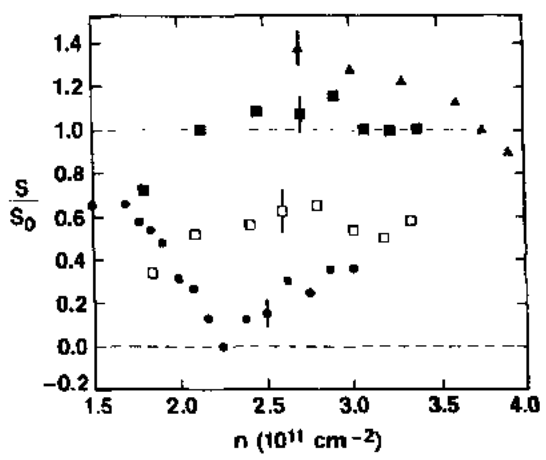
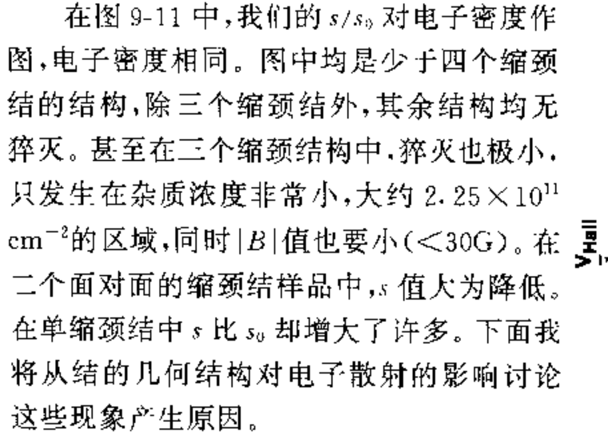


图 9-11 含有各种结构的霍尔结中 s/s_0 与电子浓度的关系：圆圈，三缩颈；实方块，两相对缩颈；空方块，两相邻缩颈；三角，单缩颈（Chang 等，1989）



在图 9-11 中，我们的 s/s_0 对电子密度作图，电子密度相同。图中均是少于四个缩颈结的结构，除三个缩颈结外，其余结构均无猝灭。甚至在三个缩颈结构中，猝灭也极小，只发生在杂质浓度非常小，大约 2.25×10^{11} cm^{-2}的区域，同时$|B|$值也要小（<30G）。在二个面对面的缩颈结样品中，s 值大为降低。在单缩颈结中 s 比 s_0 却增大了许多。下面我将从结的几何结构对电子散射的影响讨论这些现象产生原因。

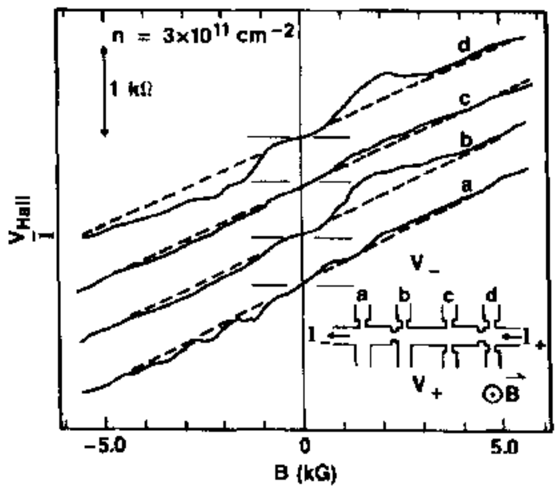


图 9-12 分别含有三、二和一个缩颈的霍尔电阻，$R_{Hall}=V_{Hall}/I$，与磁场的关系。注意，三缩颈和两相邻缩颈结在 1 和 3kG 出现最后平台，后者只在 B 方向为正时出现。作为对比，含有两相反和单个缩颈的结不出现最后平台（Chang 等，1989）

9.4.1.3 最后平台

我们想要指出的第二种异常特性是最后平台特性。在图 9-9 中，大于约 1.5kG 的 R_{hall}有一个类似于平台的相对平坦的部分。对表面上均匀并且窄宽度的量子线，Roukels 等（1987）和 Chang 等（1988b）等人独立地试图将这种特性与占据的量子沟道数联系起来。这种特性在我们新的四缩颈几何结构中也能清楚地观察到。更令人惊奇的是，这种特性甚至在三个和二个缩颈几何结构中出现，如图 9-12 所示。在二缩颈情况下，只在一个磁场方向并且在相邻的缩颈几何结构才观察到最后平台，而相对的缩颈几何结构根本不出现平台特征。

• p. 466 •

9.4.2 讨论

9.4.2.1 猝灭机制——准直和45°壁反射

我们对不同几何结构的猝灭行为的理解,其关键在于两个实验结果。首先,由于l_m很大,输运时结区的局域平衡不能建立。我们必须利用B-L多引线公式。其次,由于输运是弹道的,几何特征决定了电子的散射。霍尔电阻的猝灭就是特定结的特殊散射性质的结果。考虑四缩颈的情况。根据方程(9-7),对四重对称结,霍尔电阻,R_H,正比于(T_L-T_R),即向左和向右的透射几率的不对称性。为了抑制R_H到接近于零,就必须或者同时大大减少T_L和T_R的幅度,或者使它们相等,或者两者都用。对R_H中的分母$[(N-R)^2+T_S^2-2T_LT_R]$,如果R不是很大且趋近于量子沟道数N,那么它对T_L或T_R不敏感,我们的结构正符合这种情况。四缩颈结构通过以下过程同时达到降低幅度和平衡:1) 注入电子流被准直向前的角锥形区域内(Baranger 和 Stone,1989b;Beenakker 和 van Houten,1989b);2) 在宽结区域内电子从大约45°壁上反射回来,使一些电子进入相反的或"错误"的引线,因此使T_L和T_R趋于平衡(Ford 等,1989)。这些过程在图9-13中作了说明。

• p. 467 •

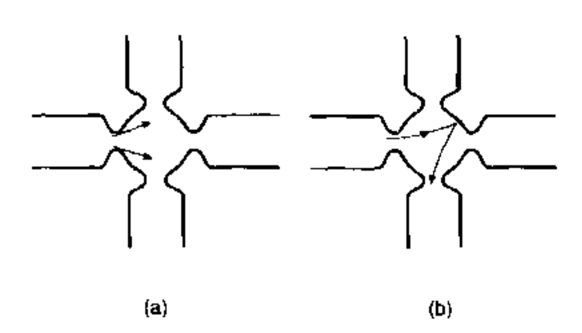


图9-13 两种猝灭机制:(a) 电子被喇叭状缩颈结准直,导致T_S增大而T_L和T_R减小;(b) 45°壁反射导致电子进入相反的引线使T_L和T_R处于平衡

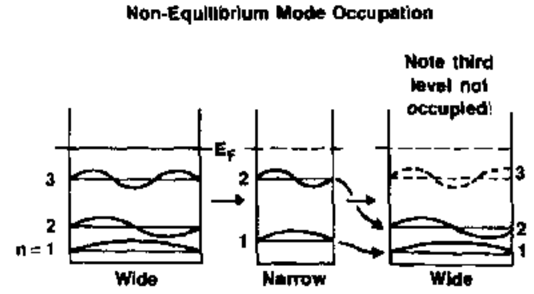


图9-14 用量子力学观点来解释在散射区有三个沟道被占据的情况下的准直。当宽度是绝热变化,每个沟道的横向沟道指数n保持不变,导致在宽结区的不平衡分布。这里,只有两个最低沟道被占据。由于这些低沟道大部分能量和动量与向前方向相关,导致准直

准直发生的条件是缩颈区域的出入口宽度的变化足够缓慢,以致于产生绝热输运(Baranger 和 Stone,1989b;Beenakker 和 van Houten,1989b;Glazman 等,1988)。从量子力学观点看,电子波准直的基本思想是横向沟道数的绝热恒定,使宽结的低位横向沟道被选择性占据,而高位沟道不占据。由于散射是弹性的,并保持能量守恒,即等于E_F,电子的末态的大部分能量和动量结合向前方向的自由度,结果在这个向前方向准直化。图9-14展示了在宽引线区域在费米能级以下有三个沟道被占据的情况的过程。这里,电子从左边的宽区域注入缩颈,缩颈好像是个过滤器,把最高位的第三沟道完全反射,因为它的能量高于E_F,而两个低位横向沟道能透射过去。当电子离开缩颈,进入宽结区,沟道指数绝热恒定,使两个最低沟道被选择性地占据,而第三个沟道为空。由于向前电子即使存在一个弱磁场也不易转弯,T_L和T_R就同时被减少。数值计算表明这一减少约为60%(Baranger 和 Stone,1989b)。根据与一个绝热不变量的半经典理论,可提出一个相似的观点(van

Houten 等,1990)。除了作为准直器外,由缩颈和45°壁形成的喇叭状结构也是注入电子的有效收集器。最终的结果是以减小转弯几率为代价而使 T_S 增加。散射离开壁的第二种过程直觉上似乎是可能的,然而,T_L 和 T_R 真正平衡的定量证明只能在数值计算中实现(Baranger 和 Stone,1989b;Beenakker 和 van Houten,1989a)。实际上,有可能设计出"过平衡"的几何结构(Ford 等,1989;Beenakker 和 van Houten,1989a;Baranger 和 Stone,1989b),霍尔斜率不是通常的正斜率,而是出现负的霍尔斜率。

根据结的散射,我们也能了解其它几何结构的结果。我们从方程(9-3)给出的霍尔电阻公式来计算分子 N_H,如图 9-8 所示对三缩颈,两个相对缩颈,两个相邻缩颈,和一个缩颈的 N_H 分别有:

$$N_H = \frac{1}{2}[(T_{3L} + T_{3R})(T_{1L} - T_{1R}) + (T_{1L} + T_{1R})(T_{3L} - T_{3R})] \tag{9-8}$$

$$N_H = (T_{2L} + T_{2R})(T_{2L} - T_{2R}) \tag{9-9}$$

$$N_H = T_{12}T_{34} - T_{14}^2 = T_{1L}T_{3L} - T_{1R}^2 \tag{9-10}$$

$$N_H = \frac{1}{2}[(T_{2L} + T_{2R})(T_{4L} - T_{4R}) + (T_{4L} + T_{4R})(T_{2L} - T_{2R})] \tag{9-11}$$

其中利用了关系 $T_{ij}(B)=T_{ji}(-B)$,$R_{ii}(B)=R_{ii}(-B)$和每个结的对称性。我们首先看磁场反转时的 R_H 的行为。除了两个相邻的缩颈结外,N_H 和 R_H 在磁场反转时明显是反对称的,因为分母 D 总是对称的。这些预言与图 9-12 的实验数据相符合。这个反对称性质是由于电流或电压引线存在镜像对称的结果。另一方面,正如观察到的那样(图 9-12 和图 9-15),两个相邻缩颈结不会是反对称的。尤其令人注目的是,在一个方向存在最后平台特性面在另一方向不存在;在 $|B|$ 接近于 0 时,两个方向有不同的斜率。

• p. 468 •

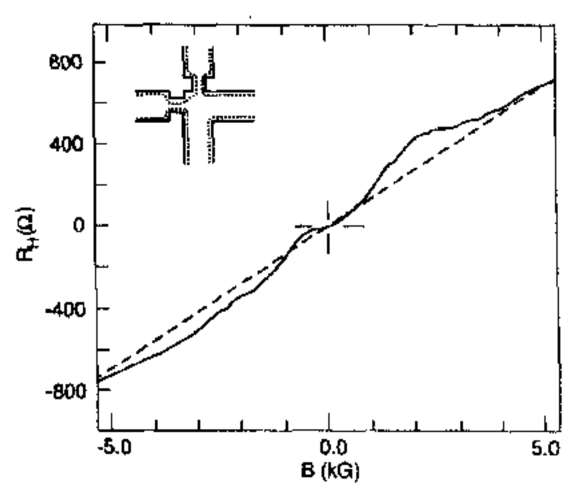


图 9-15　两相邻缩颈结的霍尔电阻,其电子浓度为 $1.85\times10^{11}\text{cm}^{-2}$。注意$|B|>0$时的霍尔梯度和 $+B$ 方向(朝纸外)出现的最后平台

接着,我们讨论猝灭行为。三缩颈结最易于出现猝灭,然而,在 N_H[方程(9-8)]中的项($T_{1L}-T_{1R}$)由于准直而减少,但没有45°壁来平衡 T_{1L}和 T_{1R},而项($T_{3L}-T_{3R}$)因引线没有喇叭状结构而不得益于准直,但有起平衡作用的45°壁。因此猝灭是不完全的。对两个相对的缩颈结,有 $T_{2L}=T_{4L}$和 $T_{2R}=T_{4R}$[方程(9-9)],在引线 2 和 4 只是部分是喇叭状结构,而在引线 1 和 3 则没有。起平衡作用的45°壁可忽略时,项($T_{2L}-T_{2R}$)因不完全的准直和收集只部分减少,因而猝灭不发生(方程(9-11)),而且,这个小的减少被 D 中较大的减少所补偿。所以,R_H 与平常结果相比没有大的减少。类似的理由也可说明单缩颈结没有猝灭。然而,引线 2 的缩颈几率 T_{42}减少时,T_{4L}和 T_{4R}增强。这种部分增强被 T_{2L}和 T_{2R}的减少所补偿。总的效果是增大霍尔斜率。两个相邻缩颈结的情况更复杂一些。对指向纸外的正磁场。T_{1L}由于部分准直而减少,但 T_{3L}由于引线 1 和引线 2 之间的45°壁反射而比

预期值增大。因为壁的效果要比部分准直的效果强，乘积 $T_{1L}T_{3L}$ 增大，而 T_{1R} 不变，结果使 N_H 和 R_H 减小。

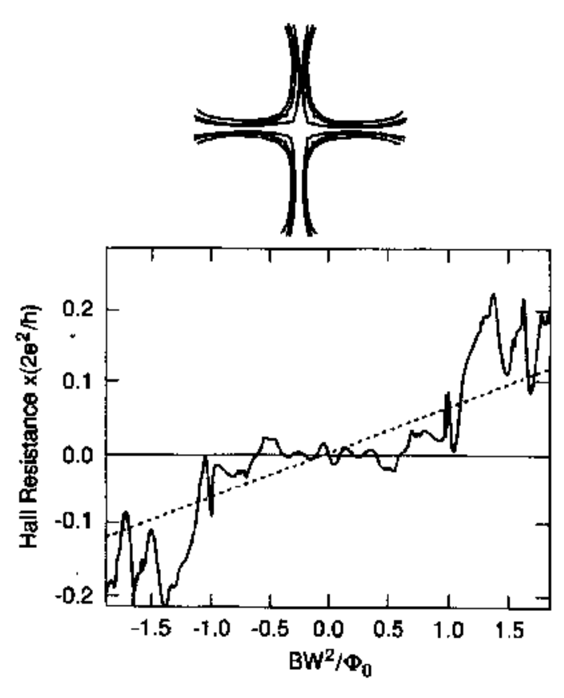


图 9-16 四缩颈结的霍尔电阻猝灭的数值结果。插图表示计算所用的结的限制势的等电位线(Baranger 和 Stone，1990)

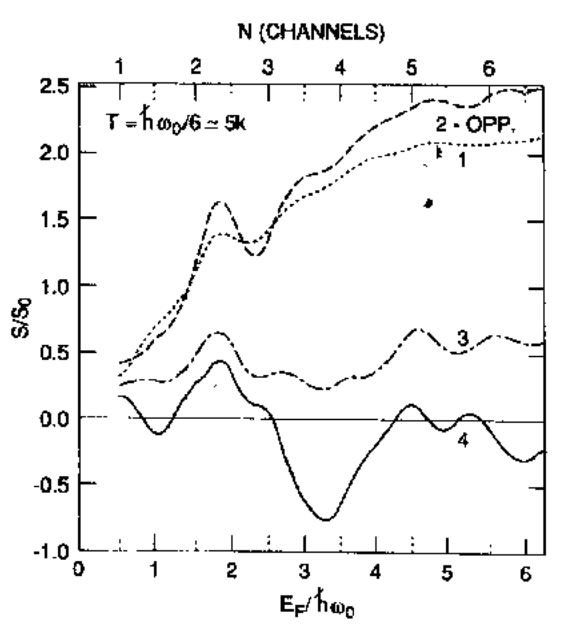
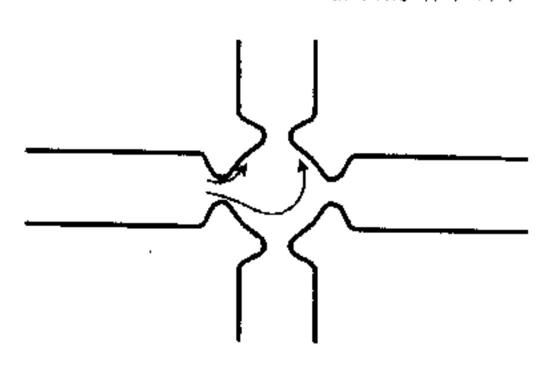


图 9-17 $B=0$ 时的霍尔梯度 s，用常规梯度 s_0 归一化后，与费米能(轴上部)和缩颈结的数目(轴下部)的关系。实线：四缩颈；点划线：三缩颈；间断线：两相对缩颈，虚线：单缩颈。注意，只有四缩颈形状才出现猝灭行为，与实验相符(Baranger 和 Stone，1990)

9.4.2.2 相似几何结构结的数值结果

Baranger 和 Stone(1990)的数值计算支持了四缩颈结产生霍尔电阻猝灭的必然性的实验结果。图 9-16 和图 9-17 分别画出了四缩颈结几何结构中霍尔电阻与磁场的关系及不同几何结构、不同数目缩颈的结中，归一化霍尔斜率 s/s_0 与费米能和结沟道数的关系。图 9-16 的插图画出了四缩颈结中静电限制的等电位图，清楚地表明只有四缩颈几何结构才在一定的费米能范围内显示猝灭现象。其它几何结构的趋势也与实验相似。

• p. 469 •



$$|\vec{F}| = m^* \frac{v^2}{R} = \frac{evB}{c} \qquad R \simeq 0.5\mu m \Rightarrow B \sim 1.7\,kG$$

图 9-18 最后平台的机理— 顶部电压引线对准直束的有效收集。出现此情况的磁场强度决定于回旋半径约等于结宽的一半

9.4.2.3 最后平台

现在我们能理解最后平台的出现。它的存在与喇叭缩颈状结构并具有准直器和收集器相关。两反向缩颈和单缩颈的结没有喇叭状结构而不会出现最后平台特性。对其它结，最后平台出现的磁场条件是从注入引线来的准直电流被洛仑兹力弯曲以致大部分电流被

含有喇叭状结构的侧边引线所收集(参见图9-18)。这个效应出现的磁场范围大致决定于曲率半径,或回旋半径等于结的大小(0.5μm)。这个特征磁场值为1.7kG,与实验相符。对两相邻缩颈结,这个效应只发生在磁场 B 指向纸外的 T_{1L} 而不发生在 T_{3L} 或 B 指向纸内。所以,平台比四个或三个缩颈结不易形成,而且也出现在一个 B 方向。

上述讨论表明实验上观察到的低磁场霍尔电阻异常与结几何结构的电子散射性质有关。这些异常不涉及电子波的量子干涉效应,而只是电子通过霍尔结的弹道输运。在低温下(约 100mK),l_ϕ 变长,量子干涉可观察到(Ford 等,1988a)。这里,在霍尔电阻的异常之上观察到了涨落。这些涨落是由于从结的侧壁的多重散射的复杂轨道之间的干涉引起的,并与这些电子轨道的无序行为相关(Jalabert 等,1990),这些轨道是电子入射角的函数。
· p. 470 ·

9.5 窄 GaAs-Al$_x$Ga$_{1-x}$As 异质量子线中的量子霍尔效应从精确量子化的偏离

由 von Klitzing,Dorda 和 Pepper(1980)发现的量子霍尔效应最突出的特点,即霍尔电阻精确量子化到电阻的基本单位 $h/e^2=25812.80\Omega$ 除以整数 i。量子化的精度跟已知的但现在认为是漂移的标准相比优于 2×10^{-7},并在出现此效应的不同样品的比较中实验精度的极限为 1×10^{-8}(Cage,1987)。在本节,我们将描述亚微米量子线的实验,目的是测定霍尔电阻精确量子化不再成立的条件,以及在输运过程中低电流激发条件下对精确量子化失效可能机理的验证。

量子霍尔效应是在如 SiMOSFET 或 GaAs-Al$_x$Ga$_{1-x}$As 异质半导体器件中有效二维电子气系统施加一个垂直于二维层的强磁场的条件下发现的。量子霍尔电阻中的整数 i 是被占据的朗道能级的数目,并随磁场强度或电子浓度而改变。

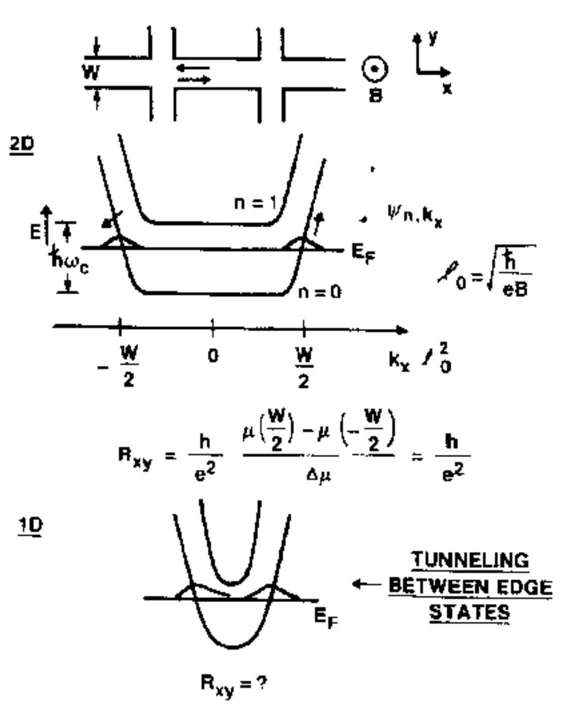


图 9-19 有垂直方向强磁场和 y 方向限制势下的电子单粒子能谱、线宽为 W。对每个朗道沟道 n,有一组连续的 k_x 态,它们沿 x 方向是平面波,在 y 方向是中心为 $y_0=k_xl_0^2$,半径为 l_0 的高斯分布。费米面上,两边界态沿相反方向传播。如果沟道较宽 $W\gg l_0$、边界态不重叠,就能观察到量子霍尔电阻[17]。然而,当 W 接近了 l_0 时,两边界态重叠,通过导体可发生隧穿,导致非量子霍尔电阻

霍尔电阻的量子化出现在沿电流方向的伴生无耗散输运,使纵向电阻 R_{xx} 处于零阻状态。较早时候,我们就认识到零阻状态就意味着电子的背散射不存在,因为背散射的存在将产生非零电阻 R_{xx},使 R_H 偏离精确量子化(Prange,1987)。既然二维样品内的背散射被强烈抑制,必须用变窄样品的方法使平行于电流的两条边靠近,来使得在边界上反向传播态之间的背散射增强(Niu 和 Thouless,1987;Shapiro,1986;MacDonald

和 Streda，1984；Levine 等，1984；Khmel'nitskii，1983）。图 9-19 展示了无杂质导体在占据最低朗道能级时的情况。这里，朗道规范下的本征函数 $\psi_{n,k_x}(x,y)$ 由朗道能级指数（轨道）n 和 x 方向的波矢 k_x 来表征［参阅 9.2.4 节和方程(9-5)］。$\psi_{n,k_x}(x,y)$ 沿 x 方向是平面波，沿 y 方向是高斯型局限在中心 $y_k=k_x l_0^2$，线度为 $l_0=(\hbar c/eB)^{1/2}$ 的区域内。边界上的本征态的能量比体内的态的能量高，在相反边界上的边界态有相反的传播方向并在光滑限制势 $V(x,y)$ 下有漂移速度 $\boldsymbol{v}_d=\nabla V(x,y)\times\boldsymbol{B}/B^2$。当沟道较宽（$W\gg l_0$），费米能上的相反方向的边界态在空间上完全隔离。这种情况下，净电流沿 x 方向，通过替换边界上的化学势，可观察到量子霍尔电阻（Halperin，1982）。当宽度 W 减小到接近于 l_0 时，相反方向的边界态可发生隧道穿透，导致背散射和可能的非量子化值 R_H。这些思想形成了我们实验工作的基础。在实验进行时，强磁场输运的 B-L 公式还未获得。因此，电压引线的影响和为观察到精确量子化所需要的不同朗道沟道之间的平衡尚未意识到（Büttiker，1988a）。在我们这里的分析中，我们将完全应用多引线输运公式。

• p. 471 •

9.5.1 实验

9.5.1.1 器件特性

我们研究的器件如图 9-20 所示，光刻线的设计宽度都是 0.5μm，相应的导电宽度为 2000—3000Å（0.2 0.3μm）。用这些图案设计来研究弱和强磁场下的量子输运特性。在低场下，量子干涉效应是主要的，能观察到与进入由环形结构包围的区域的磁通量相关的周期性（Chang 等，1988c 和 1988d；Timp 等，1987a；Ford 等，1988b）、Aharonov Bohm 效应以及进入窄区域的磁通量相关的非周期性涨落（Timp 等，1987b；Chang 等，1988b 和 1988e），后者与金属和 SiMOSFET 线的普遍电流涨落有关（Umbach 等，1984；Skocpol 等，1987；Lee 和 Stone，1985；Al'tshulter，1985）。这里，我们集中讨论在强磁场下的量子霍尔效应区。我们研究由两个不同晶体做成的样品，一个迁移率低，一个迁移率高。由于大量杂质和缺陷有利于背散射的发生，所以样品的不同迁移率很重要。低迁移率器件的迁移率为 40000cm²·V⁻¹·s⁻¹，电子浓度 $4.5\times10^{11}\text{cm}^{-2}$ 的晶体制成，而高迁移率器件由迁移率为 300000cm²·V⁻¹·s⁻¹，电子浓度 $4\times10^{11}\text{cm}^{-2}$ 的晶体制成。

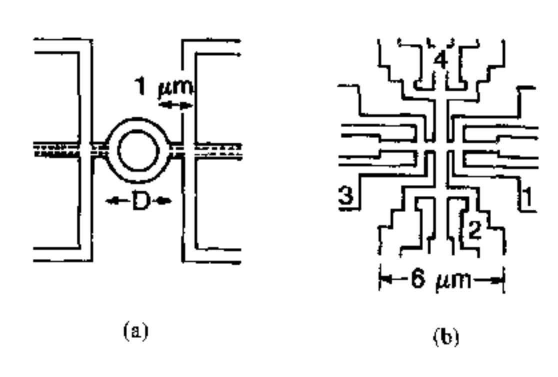


图 9-20 圆环和线型器件的图形。间断线表示导电宽度（Chang 等，1988a）

• p. 472 •

9.5.1.2 数据结果——霍尔电阻从量子化的偏离、负纵向电阻、激活能降低

在图 9-21(a)中，我们画出了两个窄器件的电阻 R_{xx} 和 $R_H(R_{xy})$ 与磁场的关系，它们的版图如图 9-20(a)。在图 9-21(b)中是用相同的低迁移率晶体制成的约 1mm 的宽器件。测量温度分别为 50mK 和 300mK。对窄器件，在 R_{xx} 和 R_H 的霍尔平台可观察到在熟悉的 Shubnikov de Haas 振荡上的类噪声涨落，这些涨落不是暂时的涨落，而是在磁场的反复

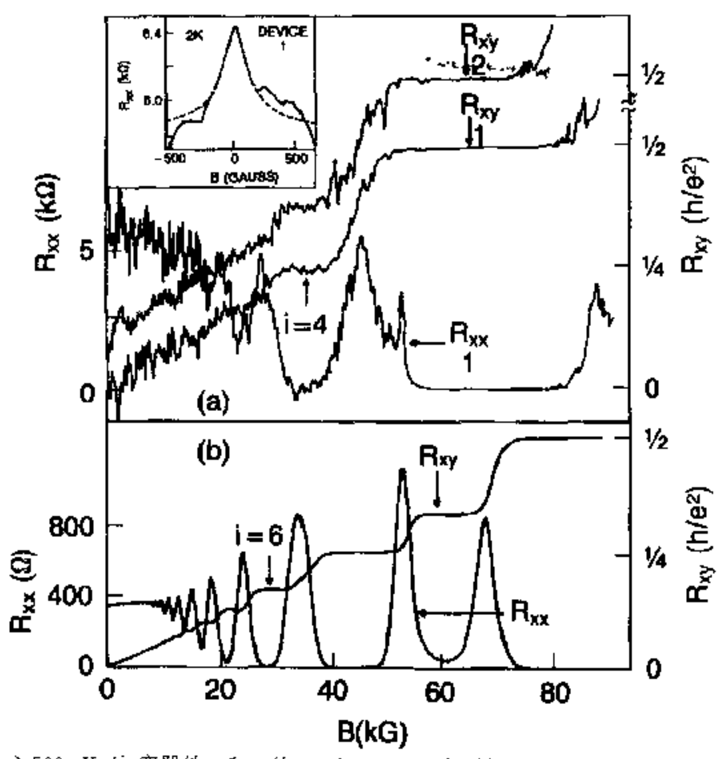


图 9-21 (a) 500mK 下,窄器件 1 和 2 的 R_{xx}和 $R_H(R_{xy})$与磁场的关系。插图是器件 1 在 B 小时的负磁阻峰,从中可推出宽度;(b) 用同种晶体制成的宽器件在 350mK 下的结果(Chang 等,1988a)

循环下可充分复现的。它们表示器件的磁指印迹,反映随机杂质的特殊分布。弱磁场下,它们与普遍电导涨落有关。在强磁场下,它们缘于下面将要讨论的共振隧穿机制(Jain 和 Kivelson,1988;Büttiker,1988c 和 1989;Sivan 和 Imry,1988)。这些涨落到温度为 4.2K 还存在,而且两相邻峰之间的磁场间隔较大(约 1kG),所以它们与在 10—50G 范围内出现的、与环形结构有关的 Aharonov-Bohm 振荡无关。

• p. 473 •

我们集中讨论在窄器件的 $i=4$ 和 $i=2$ 的霍尔平台。$i=4$ 的量子霍尔平台不再是平坦的。相反,霍尔电阻围绕量子化值 6543.2Ω 涨落,并有约 250Ω 的峰峰振幅。尽管 R_{xx}有一个很深的极小值,涨落仍然出现。在 R_{xx}中也有类似的涨落。实际上,这些涨落在零电阻之下,产生负的 R_{xx}。与 $i=4$ 的行为形成对比,$i=2$ 的霍尔平台在千分之一的精度内完全量子化,伴随着 R_{xx}的零阻态。这些异常行为,包括 R_{xx}和 R_H 的涨落,也可在别的器件中观察到,如图 9-22 和图 9-23。这些器件按图 9-20(b)的版图制作,其中图 9-22 的器件用低迁移率晶体,而图 9-23 用高迁移率的晶体。对后者,由于迁移率高,$i=4$ 的平台和 R_{xx}的涨落较小,峰峰振幅约为 70Ω。

• p. 474 •

为进一步指出这些电阻行为的特性,我们研究它们的温度依赖关系。我们在图 9-24(a)中画出图 9-21 中的器件的 $i=4$ 的霍尔平台的温度变化过程,在(b)中画出 $i=4$ 和 $i=2$的 R_{xx}的极小值的温度变化过程。我们观察到 $RH(R_{xy})$的非周期性涨落随温度降低而增强,并在低温下有尖锐的峰。在窄器件中的 R_{xx}电阻极小值的变化远比宽器件中的要

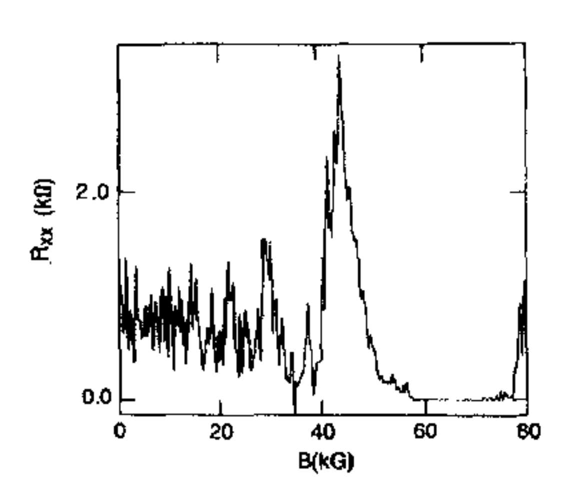


图 9-22 低迁移率器件负阻 R_{xx}的 $i=4$ 的电阻极小值,其形状如图 9-20(b)所示

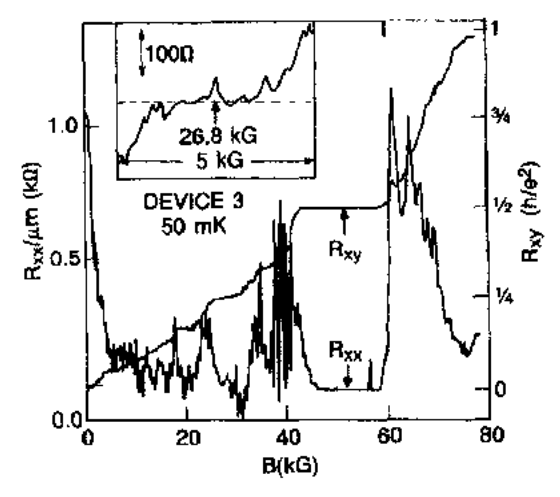


图 9-23 高迁移率器件的 R_{xx}和 $R_H(R_{xy})$与 B 的关系。其形状如图 9-20(b)所示。插图是 $i=4$d 的平台区域(Chang 等,1988a)

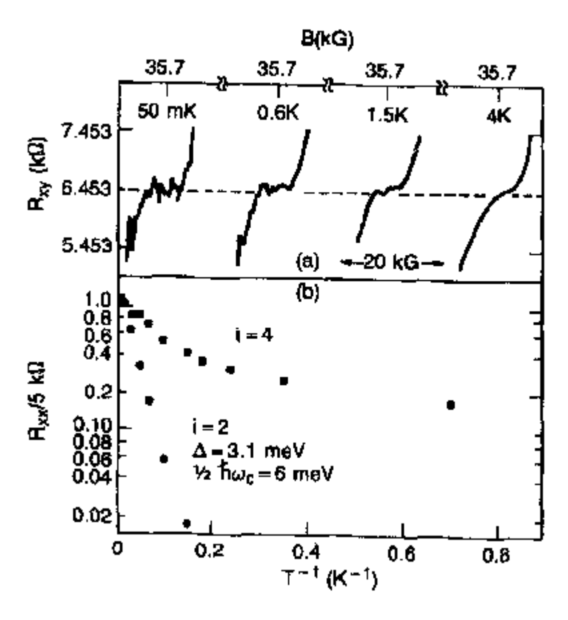


图 9-24 器件 1 在(a)各种不同温度下 $i=4$ 的霍尔平台;(b) $i=2$ 和 $i=4$ 的极小值附近的 R_{xx}与 $1/T$ 关系的半对数图(Chang 等,1988a)

弱。特别地,$i=2$ 的极小值的激活能约为 3.1meV,而期望值为 $\frac{1}{2}\hbar\omega_c=6$meV (Tausenfreund 和 von Klitzing,1984);$i=4$ 的极小值更慢地接近于零而激活能期望值为$\frac{1}{2}\hbar\omega_c=3$meV。另一方面,在宽器件中,我们已证明激活能接近于 $\frac{1}{2}\hbar\omega_c$($\approx 80\%$)。尽管由于窄器件的电子浓度降低并且相应的电阻极小值向低磁场移动,使窄与宽样品的直接对比不可能,窄器件的特性行为有较弱的依赖关系仍然是很清楚的。这个结论的依据是在 72kG 下 $i=2$ 的极小值显示出激活能的减小,而宽器件$i=4$的极小值在相当小的磁场,45kG,行为仍然正常,并不显示任何激活能的减小。这种不寻常的温度关系也可以理解为量子线对边的边界态电子隧穿的结果。数据的另一个相关特性也需要指出。窄器件中 $i=3$ 的霍尔平台完全消失,虽然在宽器件中是完全存在的。

· p. 475 ·

9.5.1.3 单个准束缚态共振隧穿的证据

在最初的工作中,Chang 等人(1988a)把所有这些特殊效应,包括:1) $i=4$ 的霍尔平台从精确量子化的偏离;2) $i=4$ 极小值的负阻 R_{xx};3)激活能的降低的原因,都归因于反向

边界态之间的散射机制。但不能理解为什么在器件宽度为 2300 Å，而 l_0 为 130 Å 的情况下，散射几率这么大。粗略估计两个反向边界态高斯型波函数的重叠积分的几率≈ $\exp[-2(W/2l_0)^2]\approx10^{-68}$，这是极其小的。这个困难由 Jain 和 Kivelson (1988)，Büttiker (1988c 和 1989)，Sivan 和 Imry (1988) 解决了，他们提出了从一个边界态到另一个边界态的背散射的共振隧穿机制。这个思想是假如一个体内的准束缚态与费米能上的边界态有共振能量，背散射可通过这个态发生，先从一个边界态隧穿到这个态，然后从这个态隧穿到另一个边界态。当这个态的尺寸与导体的宽度相当时，隧穿的几率可大大增强。这个思想在图 9-25 中画出了。这里，准束缚态一词是指几率虽小但有一定的隧穿几率的电子束缚态。图 9-25(a)中的导体在主要导电沟道中有较大的准束缚态。在这个态的位置上，两边界之间的沟道的势能呈排斥势垒。粗略假设这个势垒峰的形状大致是环型的(画出的势垒忽略两电压探针的影响)。在强磁场下，本征态沿等势线是行波，满足 Bohr-Sommerfield 量子化条件，包围整数个磁通量子数 $n(hc/e)$，而垂直于等势线的方向是高斯型局域化(Tsukada，1976；Kazarinov 和 Luryi，1982；Iordansky，1982；Trugman，1983)。某个态的能量近似为朗道能级的能量加等势线的能量。在势垒峰内，虽然势垒是排斥性的，但环形的准束缚态仍然存在。我们来看磁场增强时，一个态是怎么变化的。为保持被包围的磁通量，态的面积就必须减小。这是通过将轨道向高势能移动来完成的，使态的能量升高。以这种方式，连续的态可进入或离开与费米能上的共振边界态。这种状况可有两种后果：1) 当一个准束缚态进入共振边界态时，隧穿几率为 $\exp[-2(W'/2l_0)^2]\exp[-2(W''/2l_0)^2]$，而不是 $\exp[-2(W/2l_0)^2]$，其中的 W' 和 W'' 指准束缚态的等势线与两边界态的最近距离。如果等势线的直径接近于宽度 W，而且 W' 和 W'' 变小并接近与 l_0，隧穿几率可接近 1。2) 对一给定的势垒峰，出现的共振近似跟磁场作周期性变化，周期决定于由 E_F 等势线包围的面积乘以磁场应等于 nhc/e，其中 n 是增量单位为 1 的整数，如果 E_F 与磁场无关。

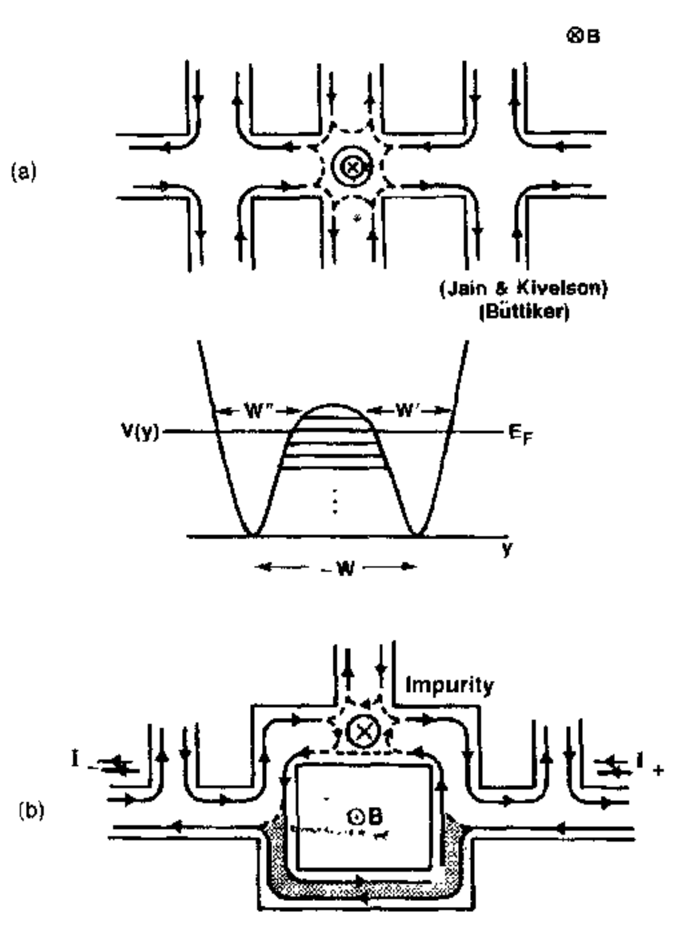


图 9-25　通过准束缚态的共振隧穿增强的背散射。(a) 一种线型器件和线上在准束缚态位置的势能或单粒子能谱，势能在两边之间有驼峰。势能图中忽略了电压引线。(b)有准束缚态的环形器件

· p. 476 ·

在共振峰，背散射几率为极大值。这使 R_{xx} 为极大值而且 R_H 也为极值。峰两侧的几率

降低到零。在低温下，如果线宽比相邻两个共振峰的距离小时，共振结构将会是尖锐的峰。共振的能量线宽决定于$\hbar/\tau_{tun}$，其中τ_{tun}是隧穿时间(Jain 和 Kivelson，1988)。能量宽度可通过换算准束缚态的能量随B的变化而转化为磁场宽度。在高温下，共振被热展宽。有直

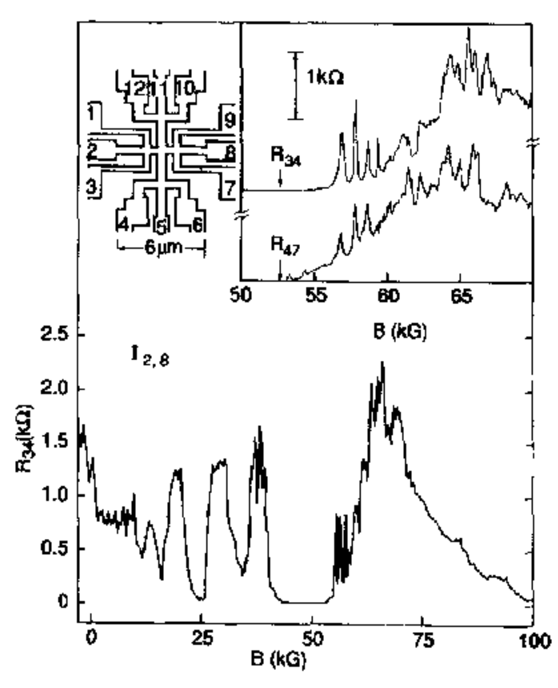


图 9-26 $i=2$ 的R_{xx}零阻态在强磁场一边的共振隧穿的证据。插图是R_{xx}尖峰的放大图。从 55 到 60kG 之间的四个尖峰近似跟B作周期性变化

图 9-27 第二种器件的共振隧穿证据。此器件的$i=2$零阻态强磁场一侧的电阻R_{xx}。有七个尖峰近似跟B作周期性变化

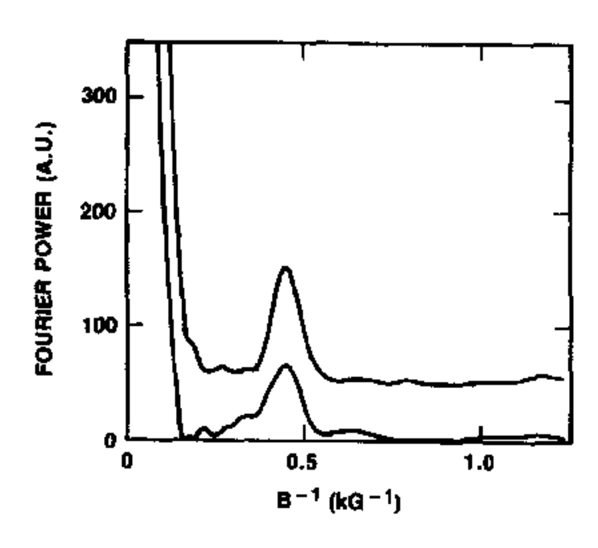


图 9-28 图 9-27 中的数据的傅里叶功率谱。上线相应于$R_{1,11}$，下线相应于$R_{11,9}$。注意在 0.45kG^{-1}有显著的傅里叶峰

接的证据表明这种隧穿机制在窄量子线中是存在的。在图 9-26 和图 9-27 中，我们画出了两个用不同材料制成的器件的R_{xx}的尖锐共振结构与磁场的关系。共振发生在$i=2$的零阻态的强场一边，近似跟B作周期性变化，其周期分别为 0.8kG 和 2.2kG。图9-28画出了$R_{1,11}$(上线)和$R_{11,9}$(下线)的傅里叶功率谱，其数据从图 9-27 的插图中得到。两个谱在 0.45 至 1kG 处有明显的峰。由于共振在同一磁场位置的相邻部分都能观察到，准束缚态主要落在中间的电压引线的结上，图 9-25(a)和(b)分别画出了图 9-26 和 9-27 的样品的结果。通过磁场周期，我们估计准束缚态的等势线的直径分别为 3000Å 和 1600Å，其中我们粗略假设圆形轨道并忽略E_F随B的变化。Simmons 等(1989)也观察到了类似的共振。推导出的直径在器件的典型宽度的范围内。起初，发现这么大的准束缚态有点令

人惊奇。然而，在 $Al_xGa_{1-x}As$ 掺杂区由远的电离杂质引起的势能涨落的数值计算表明 1000— 2000Å 大小的势能峰和谷是典型的，其能量涨落约为 10—30meV（Nixon 和 Davies，1990）。很多不同于宽度 W 的准束缚态也同时存在。但是，如果束缚态尺寸变小，隧穿几率迅速降低，共振弱得观察不到。另一方面，如果有很多尺寸约为 W 的态存在，就能观察到共振重叠和连续背景讯号。只有一个或几个尺寸约为 W 的态可参与隧穿的情况下，才能分辨出单个共振。

• p. 477 •

到目前为止的讨论，我们只讨论了边界态同一朗道能级的态。在被吸引势束缚的更高的朗道能级上也有可能存在共振态（Kirczow，1990；Büttiker，1990）。但是，这些态一般离边界较远。

9.5.2 分析和讨论

9.5.2.1 霍尔电阻量子化的偏离

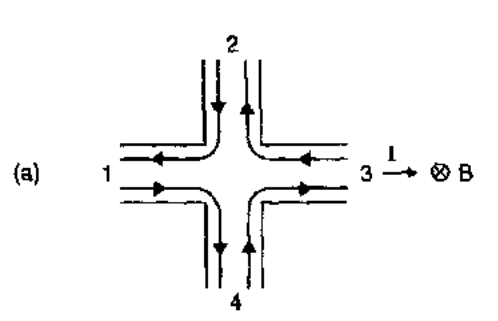
我们现在要用这种共振隧穿机制来解释所有数据的不寻常特性。我们用四引线的 B-L 公式来分析量子霍尔电阻。首先，考虑无背散射的理想状况，其最简单的情况就是只有一个最低的朗道能级被占据，如图 9-29(a)所示。若磁场指向纸里，透射和反射几率为 $T_{14}=T_{21}=T_{32}=T_{43}=1$，其它都为零。用电压 $V_i=\mu_i/(-e)$ 表示的引线的电流是：

$$
\begin{aligned}
I_1 &= \frac{e^2}{h}[V_1 - V_2] = I \\
I_3 &= \frac{e^2}{h}[V_3 - V_4] = -I \qquad (9\text{-}12) \\
I_2 &= \frac{e^2}{h}[V_2 - V_3] = 0 \\
I_4 &= \frac{e^2}{h}[V_4 - V_1] = 0
\end{aligned}
$$

• p. 478 •

可得精确量子化的霍尔电阻值 $R_H=[V_4-V_2]/I=h/e^2$ 及 $V_1=V_4$，$V_2=V_3$ 可得霍尔电阻。使霍尔电阻偏离的最简单的散射如图 9-29(b)所示（Büttiker，1989）。通过从引线 1 和 3 来的对角相反的边界态之间的拉长的准束缚态发生隧穿。我们有下面的透射和反射几率：$T_{43}=T_{21}=1$，$T_{14}=T_{32}=1-\varepsilon$，$T_{12}=T_{34}=\varepsilon$，其它都为 0。电流为

$$
\begin{aligned}
I_1 &= \frac{e^2}{h}[V_1 - V_2] = I \\
I_3 &= \frac{e^2}{h}[V_3 - V_4] = -I \\
I_2 &= \frac{e^2}{h}[V_2 - \varepsilon V_1 - (1-\varepsilon)V_3] = 0
\end{aligned}
$$



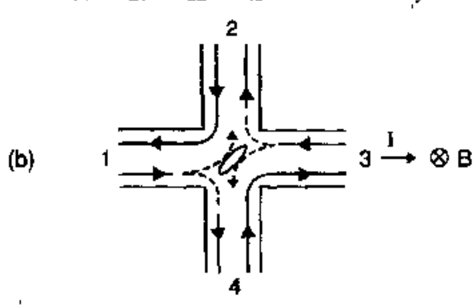


图 9-29 朗道沟道的透射和反射几率：(a) 边界之间无散射的理想导体引起量子化霍尔电阻；(b) 最简单散射过程引起非量子化霍尔电阻（Büttiker，1989）

$$I_4 = \frac{e^2}{h}[V_4 - (1-\varepsilon)V_1 - \varepsilon V_3] = 0 \tag{9-13}$$

$R_H=(h/e^2)[(1-2\varepsilon)/(1-\varepsilon)]$不再量子化，因为$\varepsilon>0$。我们接着来看两个朗道能级被占据的情况，对应于$i=4$的量子霍尔效应其电子-自旋简并与我们的实验直接相关。在最简单的情况下，与边界态相关的最低的朗道沟道不散射，而第一激发沟道的边界态位于体内深处，并按我们已讨论过的模型散射。我们有$T_{21}=T_{43}=1+1=2$，$T_{14}=T_{32}=1+(1-\varepsilon)=2-\varepsilon$及$T_{12}=T_{34}=\varepsilon$，可得$R_H=(h/e^2)[(2-2\varepsilon)/(2-\varepsilon)]$，这与期望值$h/2e^2$相比，再次出现非量子化。实际上，这种类型的耦合只有在磁场指向纸里时，才能使霍尔电阻由量子化值减小。若选择合适的散射，也可能获得增强，例如下述几率：

$$T_{14}=T_{21}=T_{32}=T_{43}=T_R=2-\varepsilon,$$
$$T_{12}=T_{23}=T_{34}=T_{41}=T_L=0,$$
$$T_{13}=T_{24}=T_{31}=T_{42}=T_S=2-\varepsilon, \text{及}$$

$R_{11}=R_{22}=R_{33}=R_{44}=R=\varepsilon$　可得$R_H=(h/2e^2)[2/(2-\varepsilon)]$，比$(h/2e^2)$大。总之，我们发现精确量子化发生在或者两电流引线、或者两电压引线、或者所有引线都没有散射的情况下。实验数据表明$i=4$霍尔平台从精确量子化的偏离表明它本身是非周期的涨落而不是周期性的振荡(Büttiker，1988a)。这个很可能是由于存在可参与隧穿的准束缚态多于一个引起的，每个态有不同的包围面积和振荡周期，不同振荡周期的叠加带来了非周期性的出现。在任何情况下，非周期性涨落的典型的峰间距约1kG，相应于直径约2000Å，接近于所需要的器件宽度，强烈地支持霍尔电阻从量子化的偏离是由共振隧穿机制引起的。

• p. 479 •

9.5.2.2　负纵向电阻

用这种分析方法也能得到负纵向电阻R_{xx}。Büttiker(1988c)证明了用Breit-Wigner共振隧穿几率公式，能在$i=4$的极小值上得到负R_{xx}。图9-30说明了需要的散射，其中图(a)画出了真实器件的几何结构，在图(b)和(c)，是简化的几何结构，在测量$R_{xx}=R_{14,23}=(V_2-V_3)/I$时，它们与图a是等价的，因为$V_5=V_6=V_1$。在Breit-Wigner模型中，透射和反射几率是(Büttiker，1988b)

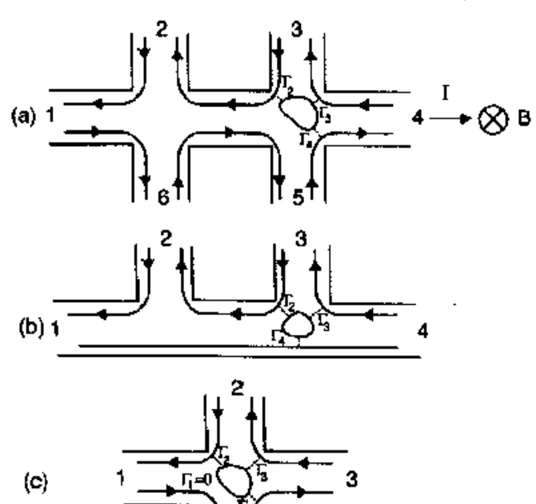


图9-30　负纵向电阻$R_{xx}=R_{14,23}$原理。(a)实际器件形状；(b)和(c)是成功简化的等效形状

$$T_{ji}=S_{j+3,i} \tag{9-14a}$$
$$R_{ii}=S_{i+4,i} \tag{9-14b}$$

其中下标是对模4而言的，并有

$$S_{ij}=\frac{\Gamma_i\Gamma_j}{\Delta} \quad i\neq j \tag{9-15a}$$

$$S_{ii}=N-\frac{\Gamma_i(\Gamma-\Gamma_i)}{\Delta} \tag{9-15b}$$

这里Γ_i是第i个引线边界态到共振态的耦合的特性，$\Delta=(E-E_r)^2+\Gamma^2/4$，$\Gamma=\sum\Gamma_i$，$N$是被占据的朗道沟道的数目，$E_r$是共振能

量，i 指图 9-30(c)中的几何结构的引线。作为例子，考虑 $i=4$ 的电阻极小值，其 $N=2$。选择 $\Gamma_1=0$，$\Gamma_2=\Gamma_4=0.025\Gamma_0$，$\Gamma_3=0.15E_0$，我们发现下列共振透射和反射几率 $T_{21}=2$，$T_{43}=1.25$，$T_{12}=T_{34}=0.0625$，$T_{14}=T_{32}=1.5625$，$T_{13}=T_{42}=0.375$，$T_{23}=T_{24}=T_{31}=T_{41}=0$，$R_{11}=R_{22}=0$ 及 $R_{33}=R_{44}=0.375$，可得 230Ω 的负电阻。注意四端测量存在负电阻并不违反热力学定律。而两端电阻总是需要为正的。

9.5.2.3 激活能的降低

• p.480 •

我们将要解释的数据的最后特性是在量子霍尔电阻 R_H 极小值时激活能的降低。在宽的二维样品中，一般认为本质上所有杂质展宽的朗道能带上的态都局域在样品体内，除了很小一部分位于带中心的态。这在图 9-31 中得到了说明，其中阴影部分表示局域态。局域态的局域长度一般都依赖于能量，在两个朗道能带之间的带中央为最小，向两边的带中心增大，并在相应于局域态和扩展态之间的边缘的迁移率边上发散。在这种二维条件下，当费米能驻留在带中央，并忽略与电子自旋相关的塞曼能量时，输运的激活能约为 $\frac{1}{2}\hbar\omega_c$。然而，当器件宽度变小，一些在宽二维器件中是局域性的态变得扩展了。这些态在当费米能停留在它们的能量范围内时，能以较高的几率参与反向边界的隧穿，产生背散射，并增大 R_{xx}。所以，朗道能带中心的扩展态区域增大了。在这种情况下，当 E_F 停留在带中央时，进入扩展态区域所需的激活能就降低了，确如实验中所观察到的。下面有一点要注意。严格地说，局域长度随能量向带中心而缓慢增加的观点，只有在大量态和杂质或者实际上长量子线的限制下才是正确的。然而，由于有限的 l_ϕ，只有相对较少数目的杂质和态在实验条件中涉及到。但是不管怎样，局域长度，或更恰当地说，隧穿距离向带中心增大的变化趋势仍然是成立的。我们可以通过观察图 9-25(a)的势能峰的情况直观地理解这一点，其中准束缚态的范围在带底最大，相应于能带中心(对比图 9-19)，并随能量增加离开中心而减小。

图 9-31 朗道能级被杂质展宽后的体内态密度：(a)二维极限，在带中心只有一小部分扩展态存在；(b)在窄器件情况下，一些在宽二维器件中的局域态，呈现扩展态

窄器件中宽度的减小引起在二维样品中的局域态变成扩展态，也是 $i=3$ 量子霍尔平台消失和不易观察到分数量子霍尔效应的原因。对这些效应，能量间距即塞曼能量和一部分库仑能量比回旋能量 $\hbar\omega_c$ 要小得多；扩展态区域微小扩大能降低激活能接近于零，并使温度效应极弱。

9.6 有关出现分数量子霍尔效应的区域中的电子和准粒子散射的实验——准粒子分数电荷的证据

• p.481 •

在 9.4 节和 9.5 节中描述的两个实验中，电子系统被处理成无相互作用的系统。尤其是我们说明在低磁场下小弹道结的霍尔电阻中和在窄量子线的量子霍尔区域中观察到的

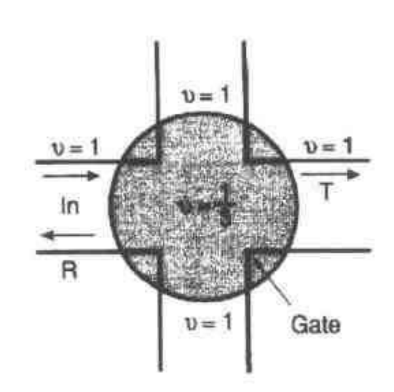


图 9-32　从 $i=1$ 的边界态，即最低自旋极化朗道沟道，到结中 $\nu=1/3$ 分数量子霍尔区的电子散射实验。从推出的透射和反射几率 T 和 R，可获得分数霍尔态的信息

新效应可以用独立电子的 B-L 多引线输运公式来理解。与电子化学势库的特性相联系的费米能上的单粒子波的散射与这些观察到的不寻常效应密切相关，而电子-电子相互作用则无关紧要。利用在无相互作用系统中的实验和理论的成功经验，我们来研究性质上完全不同的输运领域，也就是电子-电子为主要作用的分数量子霍尔效应系统。Tsui 等(1982)进行的最简单的实验是电子由具有显示分数量子霍尔效应的空间区的散射实验。由于分数量子霍尔效应的产生是因为形成新的关联电子流(Laughlin，1983)，在这个实验中，电子实际上是从流体散射开。概念上，我们可以想象分数量子霍尔效应区域为一个黑箱，从碰撞这个黑箱的电子波的透射和反射几率来获得其内部信息。在这一点上，这个实验与粒子物理或核物理中的散射实验相近，通过已知粒子被未知粒子散射推断出它们的结构和性质的信息。以真实实验来说，概念上最清晰，技术上也是最可行的是散射单沟道限制下的 $i=1$ 整数粒子霍尔效应系统中最低朗道能级的边界态。这个想法在图 9-32 中作了说明，其中一个 $\nu=1/3$ 的分数效应区域停留在霍尔结区域而在引线的其它部分，电子系统表现为 $i=1$ 的整数效应。在引线中这些 $i=1$ 的区域内，输运的出现是通过最低自旋极化朗道沟道的边界态。注入引线向结运动的边界态电子被分数效应区域散射，产生与分数量子霍尔效应态的性质相关的透射和反射几率。

• p. 482 •

为达到不同量子霍尔效应的空间区域相连，使用了刻栅技术。从有均匀浓度的窄器件开始，磁场被调整到在全部区域都有 $i=1$ 的整数效应的值。在这个固定的磁场，霍尔结区域加上一个负栅电压来减小密度直至在栅下出现所需的分数量子霍尔效应。例如 $\nu=1/3$ 或 $\nu=2/3$ 效应。因而这个结区域相对无栅区域产生了一个势垒。所以，这个实验可以被看作一个势垒散射实验。势垒散射技术最早是由 Haug 等(1988)和 Washburn 等(1988)等人提出的。他们完成了整数量子霍尔效应的朗道沟道边界态被包含较少朗道沟道的势垒区所散射的实验。这些实验表明跨过整个势垒区的纵向电阻也能像霍尔电阻一样被量子化，并与 B-L 公式相符。如图 9-33(a)的示意图所示，在我们实验用的器件中，在势垒区内和外都安放了电压引线。所以我们能够测量横跨在处于 $i=1$ 区域和分数量子霍尔效应的势垒区之间的界面的边界电阻，而不是横跨在整个势垒区域，对势垒内的霍尔电阻也一样。对 $i=1$ 整数量子霍尔效应使用 B-L 公式，可以从这些电阻推断出图 9-33(b)定义的透射和反射几率。在这一节，我们将描述 $i=1$整数量子霍尔效应和势垒区中 $\nu_b=1/3$ 效应之间，及 $i=1$ 和 $\nu_b=2/3$ 之间的散射实

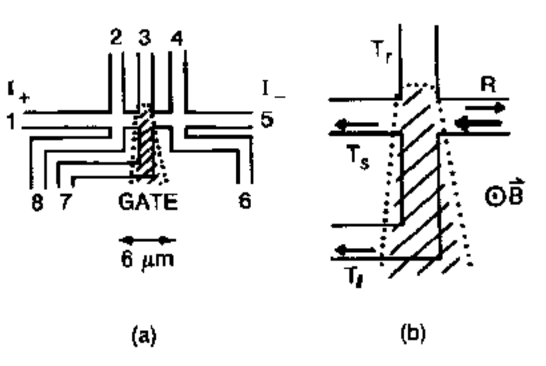


图 9-33　(a)器件形状示意图。阴影区表示上栅/势垒区；(b) 势垒实验的透射和反射系数
(Chang 和 Cunningham，1989)

验。我们还将描述两分数效应 $\nu_b=1/3$ 和 $\nu_b=2/3$ 之间的散射实验，其中 2/3 效应中的准粒子边界态被 $\nu_b=1/3$ 的势垒区所散射。可获得下述结果：对 $i=1$ 和$\nu_b=1/3$效应之间的透射，总的透射几率是 $1/3\times(1.018\pm0.013)$，分数几率是 $1/3\times(0.993\pm0.008)$；对 i=1 和 $\nu_b=2/3$ 效应之间的透射，它们分别是 1.003 ± 0.005 和 0.989 ± 0.010，这些几率是指带 $-e/3$ 分数电荷的准粒子边界沟道。为解释这些电子散射的结果并推导第三个实验中的几率，必须把 B-L 公式推广到分数量子霍尔效应系统（Beenakker，1990；MacDonald，1990；Chang，1990b）。根据 MacDonald（1990），$i=1$ 和 $\nu_b=1/3$ 效应之间的实验结果能解释为直接测量准粒子电荷值为 $-e/3\times(1.000\pm0.10)$。按照这种思想，Chang（1990b）认为其它实验结果可以类似地解释。这种解释是基于这样一个图像，在 2/3 效应中有两种可导电的 $-e/3$ 的准粒子边界沟道。另一方面，MacDonald（1990）提出对 2/3 效应存在一个电子沟道和一个 $+e/3$ 沟道。这两种图像结果相等价。在我们的分析中假定边界沟道是存在的。Kouwenhoven 等（1990）用实验证实在 $i=1$ 的体区域内的$\nu=2/3$效应中确实存在分数电荷边界沟道。Chang（1990a）证实在体 $\nu=2/3$ 效应这存在 $\nu=1/3$ 效应。

• p. 483 •

9.6.1 实验——器件特性和数据结果

我们的实验在两个器件上进行。器件 1 是用迁移率 300000cm²/(V • s)，浓度 1.94×

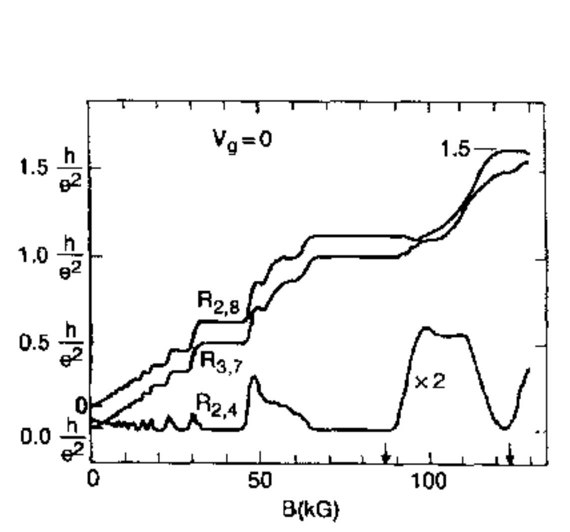


图 9-34　器件 1 在零势垒栅压下的电阻 $R_{3,}..R_{2,8}$和 $R_{4,4}$与磁场的关系。温度为 70mK。注意 $R_{2,8}$为 0 时，向上位移了（Chang 和 Cunningham，1989）

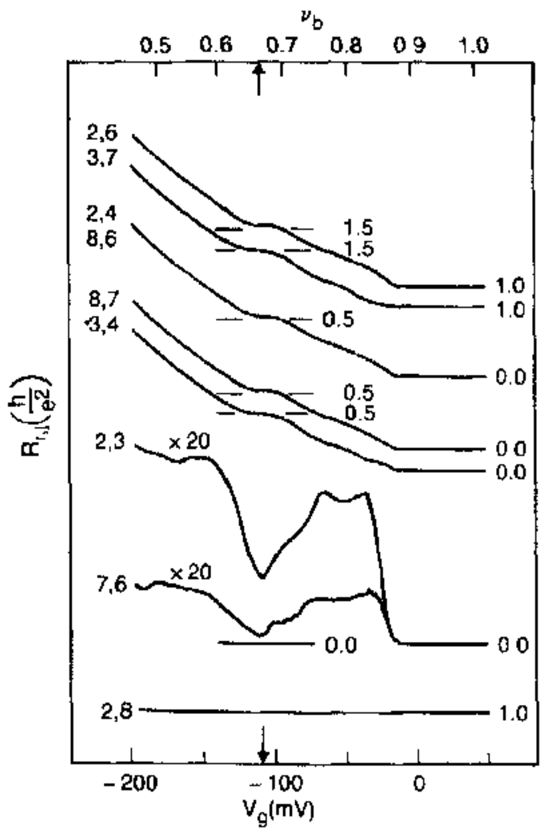


图 9-35　器件 1 从 $i=1$ 到 $\nu_b=1/3$ 的散射实验中，$R_{2,6}$，$R_{3,7}$，$R_{2,4}$，$R_{8,7}$，$R_{3,4}$，$R_{2,3}$，$R_{7,6}$和 $R_{2,8}$与势垒栅压 V_g（下轴）和势垒填充因子 ν_b（上轴）的关系。磁场强度为 87kG（Chang 和 Cunningham，1989）

$10^{11}cm^{-2}$的晶体制成，器件 2 是用迁移率为 $2000000cm^2/(V \cdot s)$，浓度为 $2.6\times10^{11}cm^{-2}$ 的晶体制成。在图 9-34 中我们画出了器件 1 在温度为 70m·K 时的霍尔电阻 $R_{2,8}$，$R_{3,7}$和纵向电阻 $R_{2,4}$在磁场中的轨迹。在 65 至 89kG 之间观察到 $i=1$ 的整数量子霍尔效应，并在 120 至 125kG 之间观察到 $\nu=2/3$ 的分数效应。通过把磁场固定在能在整个样品中观察到 $i=1$ 的 87kG，并改变电压引线 3 和 7 的霍尔结的栅电压，我们能得到图 9-35 左边指出的电阻对 $R_{i,j}$的轨迹。注意，$R_{3,7}$是测量栅区的霍尔电阻。$R_{2,4}$和 $R_{8,6}$是测量分别横跨在边界上部和下部的整个栅势垒区的纵向电阻。$R_{2,4}$等于两个边界电阻 $R_{2,3}$和 $R_{3,4}$之和，后两者各为横跨有栅和无栅的单个界面的电阻，同样，$R_{8,6}=R_{8,7}+R_{7,6}$。$R_{2,8}$测量栅区外的霍尔电阻。在零电势下，在所有区域都出现 $i=1$ 的整数效应。所以，霍尔电阻量子化到 h/e^2，而且纵向电阻等于零。当我们降低栅电压时，$R_{3,7}$在 -100 至 $-120mV$ 之间出现一值为 $h/(2/3)e^2$ 的平台，并且 $R_{2,3}$和 $R_{7,6}$在 $-107mV$ 有深的极小值。纵向电阻 $R_{2,4}$、$R_{8,6}$、$R_{3,4}$和 $R_{8,7}$也出现平台，并有大约 $(1/2)h/e^2=h/(2/3)e^2-h/e^2$ 的接近量子化的值。在势垒区外，$R_{2,8}$仍然量子化到 h/e^2。在 107mV，所有电阻都量子化到单位 h/e^2，即 $h/(2/3)e^2$，$0\times h/e^2$、或 $(1/2)\times h/e^2$，精确度为 2%。图 9-36 画出了器件 2 在 114kG 磁场下的类似结果。除了在 80 至 105mV 之间相应于 $\nu_b=2/3$ 的离开势垒的散射的电阻结构，还能观察到 210 至 230mV 之间相应于 $\nu_b=1/3$ 分数效应离开势垒的散射的平台和极小值。在 $R_{2,3}(R_{7,6})$为极小值的电压下，电阻的量子化精度从在 90mV，$\nu_b=2/3$ 时高于 0.5% 到在 220mV，$\nu_b=1/3$ 时为 1%。在图 9-37 中，我们画出了器件在磁场为 123kG 从 $\nu_b=2/3$ 到$\nu_b=1/3$的散射实验的结果。同样，在 $R_{3,7}$，$R_{2,4}$，$R_{8,6}$，$R_{3,4}$中观察到了平台，在 $R_{2,3}$和 $R_{7,6}$中观察到了极小值。$R_{3,7}$中的平台，对应于电阻约为 $h/(1/3)e^2$ 的 $\nu_b=1/3$ 的分数量子霍尔效应，而在其它电阻对里的平台，接近于 $(3/2)\times h/e^2=h/(1/3)e^2-h/(2/3)e^2$。器件 2 中也能得到类似的结

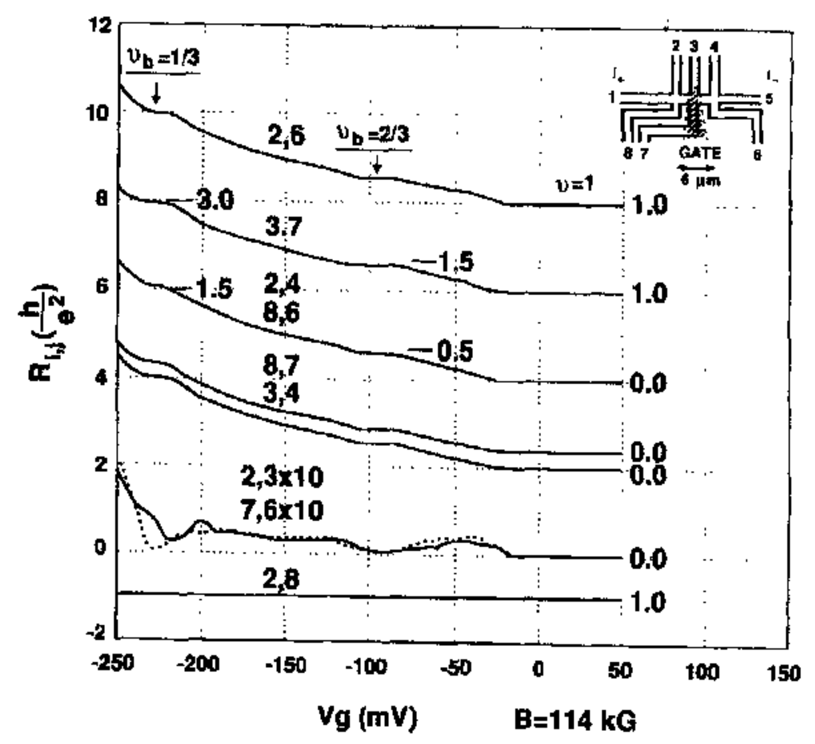


图 9-36　器件 2 从 $i=1$ 到 $\nu_b=2/3$ 和 $\nu_b=1/3$ 的散射实验中，$R_{2,6}$，$R_{3,7}$，$R_{2,4}$，$R_{8,7}$，$R_{3,4}$，$R_{2,3}$，$R_{7,6}$和 $R_{2,8}$与 V_g 的关系。磁场强度为 114kG。温度为 80mK

果。

· p. 484 ·

9.6.2 分析和讨论

我们首先分析 $i=1$ 整数效应的电子散射实验。对这些实验，我们准备对势垒"黑箱"区外的空间区应用 B-L 公式。假设四重对称的有栅结，其透射和反射几率如图 9-33(b)所示，一个合理的假设是所有区域都量子化，我们得出电阻的下列表达式(Chang 和 Cunningham，1989)：

· p. 485 ·

$$
\begin{aligned}
R_{3,7} &= \frac{h}{e^2}\frac{2d}{D^2+d^2} \\
R_{2,6} &= \frac{h}{e^2}\frac{2D}{D^2+d^2} \\
R_{2,4} &= \frac{h}{e^2}\left[\frac{2D}{D^2+d^2}-1\right] \\
&= R_{2,6}-\frac{h}{e^2}=R_{8,6} \qquad (9\text{-}16)\\
R_{2,3} &= \frac{h}{e^2}\frac{D-d}{D^2+d^2}=R_{7,6} \\
R_{3,4} &= R_{2,4}-R_{2,3}=R_{8,7}
\end{aligned}
$$

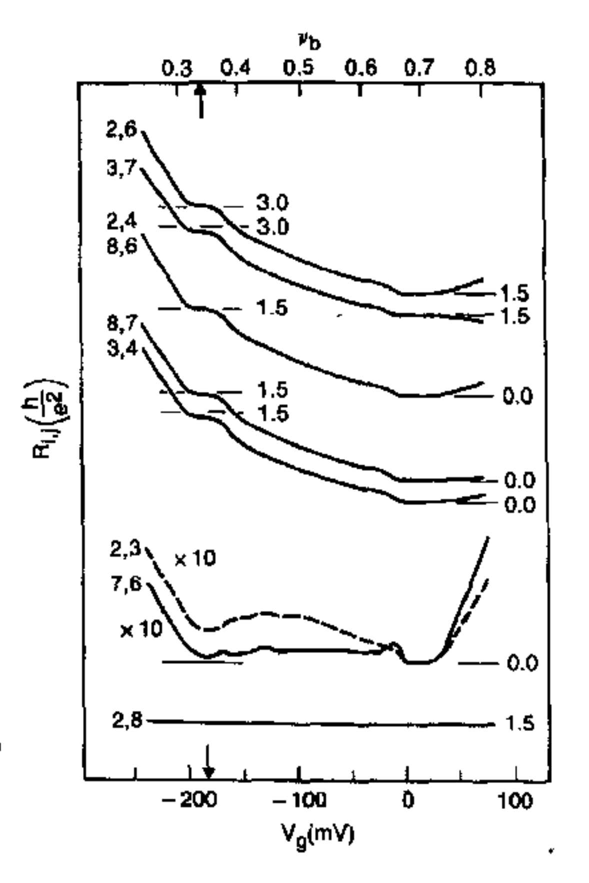


图 9-37 器件 1 从 $\nu=2/3$ 到 $\nu_b=1/3$ 的散射实验中，$R_{2,6}$，$R_{3,7}$，$R_{2,4}$，$R_{8,6}$，$R_{3,4}$，$R_{2,3}$，$R_{7,6}$和 $R_{2,8}$与 V_g(下轴)和 ν_b(上轴)的关系。磁场强度为 123kG(Chang 和 Cunningham，1989)

其中，$d=T_L-T_R$，$D=1-R+T_S$。从这些公式和测量出的电阻，我们能推导出几率 T_L，T_R，T_S 和 R。我们发现对 $\nu_b=2/3$ 的所示的散射实验，在 $R_{2,3}$的极小值有

$$T_L=2/3\times(0.99\pm0.002),$$
$$R=1/3\times(0.995\pm0.005),$$
$$(T_R,T_S)\leqslant 1/3\times(0.005\pm0.005)。$$

对 $\nu_b=1/3$ 的实验，我们发现 $T_L=1/3\times(1.013\pm0.010)$，$R=2/3\times(0.993\pm0.008)$，$(T_R,T_S)\leqslant 1/3\times(0.010\pm0.010)$。这些结果描述了 $\nu_b=2/3$ 和 $\nu_b=1/3$ 势垒的散射性质的特点，总结于表 9-1 中。

表 9-1 散射时的透射和反射几率：1) $i=1$ 整数霍尔效应，$\nu_b=1/3$ 分数效应，2) $i=1$，$\nu_b=2/3$；3) $\nu=2/3$，$\nu_b=1/3$

$i=1,\nu_b=\frac{1}{3}$	$i=1,\nu_b=\frac{2}{3}$	$\nu=\frac{2}{3},\nu_b=\frac{1}{3}$
$T_L=\frac{1}{3}(1.013\pm0.010)$	$T_L=\frac{2}{3}(0.999\pm0.002)$	$T_L=1.003\pm0.005$
$R=\frac{2}{3}(0.993\pm0.008)$	$R=\frac{1}{3}(0.995\pm0.005)$	$R=0.989\pm0.010$
$(T_R,T_S)\leqslant\frac{1}{3}(0.013\pm0.010)$	$(T_R,T_S)\leqslant\frac{1}{3}(0.005\pm0.005)$	$(T_R,T_S)\leqslant 0.010\pm0.010$
$q^*=\frac{-e}{3}(1.000\pm0.010)$	$q^*=\frac{-e}{3}(1.000\pm0.005)$	

为解释这些结果，就必须推广量子输运公式到分数量子霍尔效应系统。最简单的方法是跟随最早由 Chang 和 Cunningham(1989)提出的想法，对纯分数量子霍尔效应位相的导电行为，把电子电荷替换成准粒子电荷 q^*，B-L 公式变成：

$$I_i = \frac{eq^*}{h}\left[(N_i - R_{ii})V_i - \sum_{j\neq i} T_{ij}V_j\right] \tag{9-17}$$

· p. 486 ·

其中，电荷$(-e)$是与正常金属电接触的化学势的定义 $\mu_i=(-e)V_i$ 引入的。我们将在下面证明这些公式。根据这些公式，在 $\nu_b=1/3$ 的分数量子霍尔效应中，输运是通过带 $q^*=-e/3$分数电荷准粒子边沟道产生的，而在 2/3 效应中，它是通过两个$-e/3$ 的准粒子沟道。实验中推出的透射和反射几率可以如下解释。在 1/3 效应的散射情况中，当在 $i=1$ 效应中的电子碰到 $\nu_b=1/3$ 势垒区的界面时，它分解成三个带$-e/3$ 的准粒子。因为在 1/3 区域，只有一个准粒子沟道可参与导电，三个准粒子中只有一个透射而其它两个被反射。这造成透射几率刚好为 1/3 而反射几率为 2/3(MacDonald,1990;Chang,1990b)。见图 9-38。这意味着，我们的实验结果代表着准粒子电荷 q^*的直接测量(Khurana,1990)。我们可以用相似的方法来解释 $\nu_b=2/3$ 实验的结果，虽然这种解释存在争议，因为要把 2/3 效应看作存在一个电子沟道和一个 1/3 准空穴沟道(MacDonald,1990)。作者相信，两种图像最终是等价的。对 2/3 效应看成是两个$-e/3$ 的准粒子沟道，我们预计对 $i=1$ 和 $\nu_b=2/3$ 之间的散射存在两个准粒子沟道被透射，一个被反射，引起透射几率为 2/3，反射几率为 1/3，与实验完全相符。我们也能分析 $\nu_b=2/3$ 和 $\nu_b=1/3$ 之间散射的结果。由于 $\nu_b=2/3$ 分数效应有两个$-e/3$ 准粒子沟道，而$\nu_b=1/3$效应有一个准粒子沟道，情况与 $i=2$ 和 $i=1$ 之间的散射完全类似。我们预期一个准粒子沟道被透射，而另一个被反射，当应用广义输运公式(方程 9-17)时，刚好可以产生测量所得的电阻值。

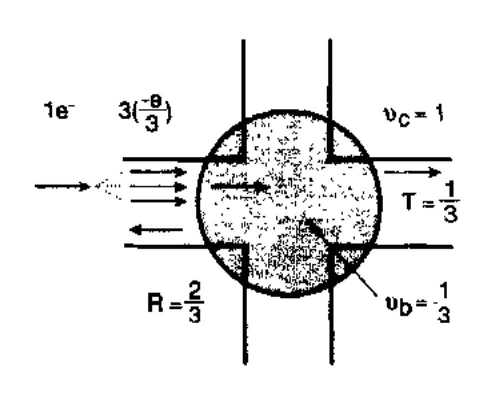


图 9-38 用带$-e/3$分数电荷的准粒子来解释从 $i=1$ 到 $\nu_b=1/3$ 的散射实验的结果。当电子接近于 $\nu_b=1/3$ 的界面时，它分解成三个带 $e/3$电荷的准粒子，由于 1/3 效应，只有一个准粒子沟道可导电，所以一个准粒子沟道透射，而另外两个准粒子反射，使得总的透射几率为 1/3，反射几率为 2/3

9.6.3 分数量子霍尔效应领域的广义 B-L 公式

· p. 487 ·

为把 B-L 公式推广到分数量子霍尔效应领域，我们依靠两个关键因素：1) 当存在限制势和随之而来的边或边界时，一个不可压缩分数量子霍尔态的单相的微观波函数(Chang,1990b)，2) 在软限制条件下的电子系统的相位分离成不同的分数量子霍尔不可压缩流体和可能的可压缩流体的分离(Beenakker,1990;MacDonald,1990;Chang,1990b)。这里我们是按照 Chang(1990b)处理的。

不管有没有杂质涨落势，为构造存在限制势的单相的微观波函数，我们提出简单写出涉及单电子本征态的 Jastrow 类型波函数，这个方法与 Laughlin(1983)处理无限制势或

涨落势的二维情况很相似。然而，在我们的例子中，我们只包括能量在平衡化学势 μ_0 以下的态，μ_0 等于金属接触中的费米能。这里，单粒子本征态是包括背景裸势和其它电子作用势能的自洽势的态。由于存在限制势和涨落势，在同一朗道能级内的态的能量不再等同；在边界上的单粒子态的能量比体内的高。这种构造单相态的规定只有在 μ_0 小于产生准粒子或空穴的能量差的情况下成立。例如，有抛物限制势 $V(y)=\frac{1}{2}m^*\omega_0^2y^2$，但无涨落势的 $\nu=1/m$ 分数粒子霍尔态的情况。导体在 x 方向的长度 $L_x\to\infty$。我们采用这种极限来获得一个开放的而且能导电的系统。利用式(9-5)给出的朗道规范下的单粒子波函数，我们下面的 Jastrow 波函数(Chang，1990b)：

• p. 488 •

$$\Psi_{1/m}=N^{-1}\prod_{i>j}\sin^m\left[\frac{k_0}{2}(z_i-z_j)\right]e^{-\sum_i\frac{y_i^2}{2l^2}}$$

$$z_j=x_j-i\alpha y_j \qquad \alpha=\frac{\omega_c}{\omega} \qquad k_0=\frac{2\pi}{L_x} \tag{9-18}$$

其中，求积只涉及能量低于 μ_0 的最低朗道沟道的态，N 是归一化常数，α 是描述由限制势带来的波函数的椭圆性的参数。图 9-39(a)象征性地画出 1/3 态的波函数，其中每个圆圈表示有确定的 k，中心在 $y_k=(\omega_c/\omega)kl^2$ 的单粒子态，每隔三个态被占据表示平均密度为 $1/3(eB/h)$，而不是指只有这些态包含在乘积里。这种波函数是不可压缩的，而且接近于 Thouless(1984)二维情况下 $\alpha\to1$ 时的公式。这个基态波函数 x 方向速度的平均期望值，$\nu_x=(1/m^*)[P_x+(e/c)A_x]$，为 0，因而没有电流产生。为得到能带电流的激发态，并为无间隙激发，我们把方程(9-18)中的基态波函数代替为算符 $\prod_j\exp\{i[x_j/\alpha-(\alpha l_0^2/\hbar)P_{y,j}-i(\alpha^2l_0^2/\hbar)P_{xj}]\Delta y/l^2\}$。所得到的波函数相应于我们所需的在边顶和边底的非平衡化学势为 $\Delta\mu=[\partial E/\partial y|_{y_{top}}-\partial E/\partial y|_{y_{bottom}}]\Delta y$，并有电导 $\nu e^2/h$ 的情况。参阅图 9-39(b)。用相似的方法，只要二维波函数已知，其它的分数量子霍尔效应态的波函数也能写出来。例如，$\nu=1-1/m$ 态的波函数可在二次量子化表像中得到，把作用在真空态的产生算符 a_i^+ 换成作用在充满的最低朗道能级的“空穴真空态”的消灭算符 $b_i^+=a_i$。算符 a_i^+ 作用在真空态产生一个第 i 个单粒子占据的态。相似地，b_i^+ 作用在“空穴真空态”产生一个在另外一个充满的朗道能级上的第 i 个被占据的空穴态。分数量子霍尔效应的波函数是单粒子态波函数积的权重和。因此，为组成 $\nu=1-1/m$ 态并有限制势和涨落势，我们首先充满 μ_0 以下的所有单粒子态，然后用 b_i^+ 的带权重的乘积和作用于它，相应于用 a_i^+ 的带权重的乘积和作用于 $\nu=1/m$ 态。

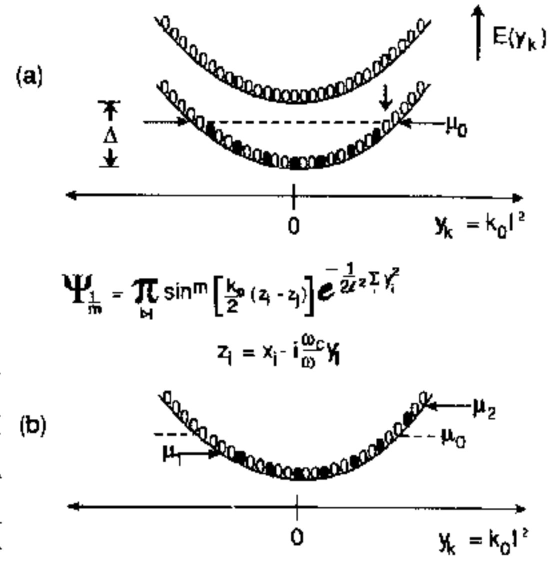


图 9-39 (a) 设想的在抛物限制势 1/3 分数量子霍尔态的 Jastrow 波函数的示意图；(b) 由在 y 方向位移而得到的带电流的激发态波函数

现在,设想涉及单相 $\nu=1/m$ 分数效应的一种简单散射情况,其中一个无限大质量的杂质在导电沟道内,并在另外一个无杂质的器件中产生背散射。正如单粒子态的整数霍尔效应的情况,动量不再守恒。我们可以预期背散射将与相同能量但不同总 x 动量的分数量子霍尔效应的相干态耦合,每个态都是用相应的位移算符作用于基态得到的。这两个态可标为 $+k$ 和 $-k$。有理由为这两个态定义透射和反射几率。然而,有限的反射几率将导致除边界外的所有地方的密度都是 $(1+R)\nu(eB/h)$,这是不恰当的。相反,我们构成一个单粒子散射态的相干 Jastrow 波函数。在这种情况下,净电流仍然是由从右往左注入的散射态的不平衡化学势库产生的,透射和反射几率即指接近 μ_0 的单粒子态的值。不管这些单粒子态以确定的振幅和相位关系进入波函数的。用这种方法可以得到广义输运公式(9-17)。

对于 $\nu=1/m$ 以外的分数效应的情况更复杂。这里我们讨论 $\nu=1-1/m$ 效应,并特别指 2/3 效应。有两种几率　　突变边界的纯 2/3 相位和 2/3 在体内、1/3 接近与软(缓升势)边界的态。对任一情况,由于势能向边界增强,导电沟道一定是类电子的。所以,可以把电导看作是通过准粒子沟道产生的。实际上,如果我们把在适当近似下的系统的自由能密度写出来,2/3 态就是有两个满沟道的一个态,每个沟道的密度等于满沟道能级的密度的1/3。然而,在单相的情况下,两个沟道在边界上相互扩散,而且不能分开。在软边界的情况下,分离是可能的,并在实验上观察到(Chang,1990a)。在散射情况下,Jastrow 波函数又可以被写成散射态,并获得形如方程(9-17)的广义 B-L 公式。

随着这些广义公式在解释实验上的成功,我们能开始在这个电子-电子相互作用起主要作用的新领域中,对量子输运有更好的理解(Chang 和 Cunningham,1989;Kouwenhoven 等,1990;Chang,1990a)。

9.7 致　　谢

本工作是我的很多同事共同合作完成的。感谢 Harold Baranger 和 Markus Büttiker 使我在这方面理解更深,感谢 Chang 和 Jack Cunningham 提供了极好的晶体,感谢 Kofi Owusu-Sekyere、R. Behringer、G. Timp 和 P. Mankiewich 的制作和测量,感谢 R. Howard 在一些实验初期的讨论。

9.8 参 考 文 献

Aharonov, Y., Bohm, D. (1959), *Phys. Rev. 115*, 485.

Alphenaar, B. W., McEuen, P. L., Wheeler, R. G., Sacks, R. N. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 677.

Al'tshuler, B. L. (1985), *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 41*, 530 (JETP Lett. 41, 648).

Baranger, H. U., Stone, A. D. (1989a), *Phys. Rev. B 40*, 8169.

Baranger, H. U., Stone, A. D. (1989b), *Phys. Rev. Lett. 63*, 414.

Baranger, H. U., Stone, A. D. (1990), *Surf. Science 229*, 212.

Beenakker, C. W. J. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 216.

Beenakker, C. W. J., van Houten, H. (1989a), *Phys. Rev. B 39*, 10445.

Beenakker, C. W. J., van Houten, H. (1989b), *Phys. Rev. Lett. 63*, 1857.

Behringer, R. E., Mankiewich, P. M., Howard, R. E. (1987), *J. Vac. Sci. Technol. B 5*, 326.

Benoit, A., Washburn, S., Umbach, C. P., Laibowitz, R. B., Webb, R. A. (1986). *Phys. Rev. Lett. 57*, 1765.

Berggren, K. F., Thornton, T. J., Newson, D. J., Pepper, M. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 1769.

Büttiker, M. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 1761.

Büttiker, M. (1988a), *Phys. Rev. B 38*, 9375.

Büttiker, M. (1988b), *IBM J. Res. Dev. 32*, 317.

Büttiker, M. (1988c), *Phys. Rev. B 38*, 9375.

Büttiker, M. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 229.

Büttiker, M. (1990), unpublished.

Büttiker, M., Imry, Y. (1985), *J. Phys. C 18*, L467.

Büttiker, M., Imry, Y., Landauer, R., Pinhas, S. (1985), *Phys. Rev. B 31*, 6207.

Cage, M. (1987), in: *The Quantum Hall Effect*: Prange, R. E, Girvin, S. M. (Eds.), Berlin, New York: Springer-Verlag.

Chang, A. M. (1990a), unpublished.

Chang, A. M. (1990b), *Solid State Comm. 74*, 871.

Chang, A. M., Cunningham, J. E. (1989), *Solid State Comm. 72*, 651.

Chang, A. M., Timp, G., Chang, T. Y., Cunningham, J. E., Mankiewich, P. M., Behringer, R. E., Howard, R. E. (1988a), *Solid State Comm. 67*, 769.

Chang, A. M., Timp, G., Howard, R. E., Behringer, R. E., Mankiewich, P. M., Cunningham, J. E., Chang, T. Y., Chelluri, B. (1988b), *Superlattices and Microstructures 4*, 515.

Chang, A. M., Timp, G., Chang, T. Y., Cunningham, J. E., Chelluri, B., Mankiewich, P. M., Behringer, R. E., Howard, R. E. (1988c), *Surf. Science 196*, 46.

Chang, A. M., Owusu-Sekyere, K., Chang, T. Y. (1988d), *Solid State Comm. 67*, 1027.

Chang, A. M., Timp, G., Cunningham, J. E., Mankiewich, P. M., Behringer, R. E., Howard, R. E., Baranger, H. U. (1988e), *Phys. Rev. B 37*, 2745.

Chang, A. M., Chang, T. Y., Baranger, H. U. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 996.

Enquist, H.-L., Anderson, P. W. (1981), *Phys. Rev. B 24*, 1151.

Ford, C. J. B., Thornton, T. J., Newbury, R., Pepper, M., Ahmed, H., Peacock, D. C., Ritchie, D. A., Frost, J. E. F., Jones, G. A. C. (1988a), *Phys. Rev. B 38*, 8518.

Ford, C. J. B., Thornton, T. J., Newbury, R., Pepper, M., Ahmed, H., Foxon, C. T., Harris, J. J., Roberts, C. (1988b), *J. Phys. C 21*, L325.

Ford, C. J. B., Washburn, S., Büttiker, M., Knoedler, C. M., Hong, J. M. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 2724.

Glazman, L. I., Lesovick, G. B., Khmel'nitskii, D. E., Shekhter, R. I. (1988), *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 48*, 218 (JETP Lett. 48, 238).

Halperin, B. I. (1982), *Phys. Rev. B 25*, 2185.

Haug, R., von Klitzing, K. (1989a), *Europhys. Lett. 10*, 489.

Haug, R., von Klitzing, K. (1989b), unpublished.

Haug, R., MacDonald, A. H., Streda, P., von Klitzing, K. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61*, 2797.

Iordansky, S. V. (1982), *Solid State Comm. 43*, 1.

Jain, J. K., Kivelson, S. A. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 1542.

Jalabert, R. A., Baranger, H. U., Stone, A. D. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 2442.

Kaplan, S. B., Warren, A. C. (1986), *Phys. Rev. B 34*, 1346.

Kazarinov, R. F., Luryi, S. (1982), *Phys. Rev. B 25*, 7626.

Khmel'nitskii, D. E. (1983), *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 38*, 669 (JETP Lett. 38, 553).

Khurana, A. (1990), *Physics Today, Search and Discovery Section, 43*, 19.

Kirczenow, G. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 2993.

Kirczenow, G. (1990), unpublished.

Komiyama, S., Hirai, H., Sasa, S., Hiyamizu, S. (1989), *Phys. Rev. B 40*, 12586.

Kouwenhoven, L. P., van Wees, B. J., van der vaart, N. C., Harmans, C. J. P. M., Timmering, C. E., Foxon, C. T. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 685.

Landauer, R. (1970), *Philos. Mag. 21*, 863.

Laughlin, R. B. (1983), *Phys. Rev. Lett. 50*, 1395.

Lee, P. A., Stone, A. D. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55*, 1622.

Levine, H., Libby, S. B., Pruisken, A. M. M. (1984), *Nucl. Phys. B 240*, 30.

MacDonald, A. H., Streda, P. (1984), *Phys. Rev. B 29*, 1616.

MacDonald, A. H. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 220.

McEuen, P. L., Szafer, A., Richter, C. A., Alphenaar, B. W., Jain, J. K., Stone, A. D., Wheeler, R. G., Sacks, R. N. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 2062.

Niu, Q., Thouless, D. J. (1987), *Phys. Rev. B 35*, 2188.

Nixon, J. A., Davies, J. H. (1990), *Phys. Rev. B 41*, 7929.

Owusu-Sekyere, K., Chang, A. M., Chang, T. Y. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52*, 1246.

Prange, R. E. (1987), in: *The Quantum Hall Effect*.

Prange, R. E., Girvin, S. M. (Eds.). Berlin, New York: Springer-Verlag.
Ravenhall, D. G., Wyld, H. W., Schult, R. L. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 1780.
Roukes, M. L., Scherer, A., Allen, S. J., Craighead, H. G., Ruthen, R. M., Beebe, E. D., Harbison, J. P. (1987), *Phys. Rev. Lett 59*, 3011.
Roukes, M. L., Scherer, A., Van der Gaag, B. P. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 1154.
Scherer, A., Roukes, M. L., Craighead, H. G., Ruthen, R. M., Beebe, E. D., Harbison, J. P. (1987), *Appl. Phys. Lett. 51*, 2133.
Schult, R. L., Wyld, H. W., Ravenhall, D. G. (1990), *Phys. Rev. B41*, 12760.
Shapiro, B. (1986), *J. Phys. C 19*, 4709.
Simmons, J. A., Wei, H. P., Engel, L. W., Tsui, D. C., Shayegan, M. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 1731.
Sivan, U., Imry, Y. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61*, 1001.
Skocpol, W. J., Mankiewich, P. M., Howard, R. E., Jackel, L. D., Tennant, D. M., Stone, A. D. (1987), *Phys. Rev. Lett. 56*, 2865.
Stone, A. D., Szafer, A. (1988), *IBM J. of Res. and Dev. 32*, 384.
Takagaki, Y., Gamo, K., Namba, S., Ishida, S., Takaoka, S., Murase, K., Ishibashi, K., Aoyagi, Y. (1988), *Solid State Comm. 68*, 1051.
Tausenfreund, B., von Klitzing, K. (1984), *Surf Science 142*, 220.
Thornton, T. J., Pepper, M., Ahmed, H., Andrews, D., Davies, G. J. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 1198.
Thouless, D. J. (1984), *Surf. Science 142*, 147.
Timp, G., Chang, A. M., Cunningham, J. E., Chang, T. Y., Mankiewich, P., Behringer, R., Howard, R. E. (1987a), *Phys. Rev. Lett. 58*, 2814.
Timp, G., Chang, A. M., Mankiewich, P., Behringer, R., Cunningham, J. E., Chang, T. Y., Howard, R. E. (1987b), *Phys. Rev. Lett. 59*, 732.
Timp, G., Baranger, H. U., de Vegvar, P., Cunningham, J. E., Howard, R. E., Behringer, R. E., Mankiewich, P. M. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 2081.
Timp, G. (1990), to appear in: *Semiconductors and Semimetals*. Reed, M. (Ed.). New York: Academic Press.
Trugman, S. A. (1983), *Phys. Rev. B 27*, 7539.
Tsui, D. C., Stormer, H. L., Gossard, A. C. (1982), *Phys. Rev. Lett. 48*, 1559.
Tsukada, M. (1976), *J. Phys. Soc. Japan 41*, 1466.
Umbach, C. P., Washburn, S., Laibowitz, R. B., Webb, R. A. (1984), *Phys. Rev. B 30*, 4048.
van Houten, H., van Wees, B. J., Heijman, M. G. J., Andre, J. P. (1986), *Appl. Phys. Lett. 49*, 1781.
van Houten, H., van Wees, B. J., Mooji, J. E., Beenakker, C. W. J., Williamson, J. G., Foxon, C. T. (1988), *Europhys. Lett. 5*, 721.
van Houten, H., Beenakker, C. W. J., van Wees, B. J. (1990), to appear in: *Semiconductors and Semimetals*. Reed, M. (Ed.). New York: Academic Press.
van Wees, B. J., van Houten, H., Beenakker, C. W. J., Williamson, J. G., Kouwenhoven, L. P., van der Marel, D., Foxon, C. T. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 848.
van Wees, B. J., Willems, E. M. M., Harmans, C. J. P. M., Beenakker, C. W. J., van Houten, H., Williamson, J. G., Foxon, C. T., Harris, J. J. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 1181.
von Klitzing, K., Dorda, G., Pepper, M. (1980), *Phys. Rev. Lett. 45*, 494.
Washburn, S., Fowler, A. B., Schmid, H., Kern, D. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61*, 2801.
Wharam, D. A., Thornton, T. J., Newbury, R., Pepper, M., Ahmed, H., Frost, J. E. F., Hasko, D. G., Peacock, D. C., Ritchie, D. A., Jones, G. A. C. (1988), *J. Phys. C 21*, L209.
Zheng, H. Z., Wei, H. P., Tsui, D. C., Weimann, G. (1986), *Phys. Rev. B 34*, 5635.

一般阅读资料

Beaumont, S. P., Sotomayor-Torres, C. M. (Eds.) (1989), *Science and Engineering of 1- and 0-Dimensional Semiconductors*. London: Plenum.
Buttiker, M. (1988), *IBM J. Res. Dev. 32*, 317.
Chakraborty, T., Pietilainen, P. (Eds.) (1988), *The Fractional Quantum Hall Effect*. Berlin: Springer.
Chamberlain, Eaves, L., Portal, J. C. (Eds.). *Electronic Properties of Multilayers and Low-Dimensional Semiconductor Structures*. London: Plenum, to be published.
Chang, A. M., Timp, G., Howard, R. E., Behringer, R. E., Mankiewich, P. M., Cunningham, J. E., Chang, T. Y., Chelluri, B. (1988), *Superlattices and Microstructures 4*, 515.
Heinrich, H., Bauer, G., Kuchar, F. (Eds.) (1988), *Physics and Technology of Submicron Structures*. Berlin: Springer.
Landauer, R. (1985), in: *Localization, Interaction, and Transport Phenomena*, Kramer, B., Bergmann, G., Bruynseraede, Y. (Eds.). Berlin: Springer.
Prange, R. E., Girvin, S. M. (Eds.) (1987), *The Quantum Hall Effect*. Berlin: Springer.
Reed, M., Kirk, W. P. (Eds.) (1989), *Nanostructure Physics and Fabrication*. New York: Academic Press.
Timp, G., Chang, A. M., de Vegvar, P., Howard, R. E., Behringer, R., Cunningham, J. E., Mankiewich, P. (1988), *Surf. Science 196*, 68.

10 氢化无定形硅的材料特性

R. A. Street and Winer

Xerox Palo Alto Research Center, Palo Alto. CA. U. S. A

(刘汝萍 译　汪　乐 校)

目　录

符号与缩语表

A 平均复合常数
a_D 格点间距
c_d 缺陷产生几率
d 样品厚度
d_0 特征分布系数
D^- 负电缺陷态
D_0 扩散系数的前因子
D_H 氢扩散系数
$d(P)$ 磷分布系数
e 电子电荷
E 迁移率边的能量
E 能量
E_a 电导激活能
E_B 热缺陷产生过程的激活能
E_C 导带迁移率边能量
E_{0C} 导带尾斜率
E_{0V} 价带尾斜率
E_D 与U_{D0}相关的禁带态能量
E_D 分界能量
E_F 费米能量
E_{HD} 从一个 Si-H 键中释放出氢所需的能量
E_P 与施主相关的禁带态能量
E_T 导带下的陷阱能级深度
E_V 价带迁移率边能量
E_{WB} 价带尾态的禁带态能量
E_X 复合产生的能量
E_σ 电导率激活能

ΔE 缺陷带的变移

ΔE_F 费米能移

ΔE_{ion} 有缺陷和无缺陷与离子中心相互作用产生的能量变化

$f(E,T)$ 费米函数

F 电场

g 朗道 g 因子

G 光照强度

ΔH 超精细分裂

I 核自旋

$\boldsymbol{k}$ 晶体动量

k 玻尔兹曼常量

$k(t)$ 与时间有关的比率常数

K 反应常数

n 载流子浓度

n_0 载流子浓度前因子

N 价电子数

$N(E)$ 态密度分布函数

$N(E_C)$ 导带能量分布

$N(E_T)$ 陷阱能量分布

N_0 四价硅格点的浓度

$N_0(U)$ 生成能分布函数

n_{BT} 带边态内过剩电子的浓度

N_C 导带有效态密度

N_D 缺陷密度

$N_D(t)$ 与时间有关的缺陷密度

Δn_{BT} 过剩电子浓度的减少量

N_{D0} 中性缺陷密度

N_D 负电性缺陷密度

N_{DB} 平衡缺陷密度

N_{DB0} 费米能量未发生位移的中性缺陷密度

N_{don} 掺杂浓度

N_H 氢浓度

N_T 陷阱浓度

N_{V0} 带尾态密度前因子

p 空穴浓度

R_1 Si-Si 键长

R_C 冷却率

t 时间

T 温度

T_0 陷阱分布的有效温度

T_C 指数导带尾斜率

T_E 冻结温度

T_G 玻璃相变温度

T_m 描述 Meyer-Neldel 定律的参数

T_V 指数价带尾斜率

U_C 缺陷相关能

U_D 缺陷生成能

U_{D0} 中性缺陷生成能

U_P 施主生成能

U_{P0} 中性掺杂剂的生成能

V 体积

V_0 无序势

V_G 玻璃容积

W 射频等离子体功率

X 气相摩尔分数

X_I 杂质 I 的摩尔分数

X_P P 摩尔分数

Z 配位数,无定形材料的相邻原子数

α 弥散系数,T/T_0

α 每单位射频等离子体功率的淀积率

β 热解率常数

β 张力指数系数,T/T_E

γ 费米能量的温度系数

θ 相邻硅原子间的键角

η 掺杂效率,$[P_4]/[P]$

φ 二面角

$\mu(E)$ 载流子迁移率

μ_0 载流子的自由迁移率

μ_D 载流子的有效漂移迁移率

μ_{D^0} 迁移率前因子

σ 缺陷态高斯分布宽度

$\sigma(E)(T)$ 电导率

σ_0 电导率前因子

σ_{min} 最小金属电导率

σ_{00} 电导率常数

τ 衰减时间

τ_{free}	自由载流子寿命
τ_{trap}	陷阱中载流子的寿命
τ_R	弛豫时间
ω_0	比率前因子，试图逸出频率
$\xi(T, T_V, N_H)$	熵因子
a-Ge:H	氢化无定形锗
a-Si	无定形硅
a-Si:H	氢化无定形硅
a-SiC:H	无定形碳化硅
a-SiGe:H	无定形硅-锗合金
a-SiO_x:H	无定形氧化硅
a-SiN_x:H	无定形氮化硅
c-Si	晶体硅
d. c.	直流
ESR	电子自旋共振
MBE	分子束外延
PECVD	等离子体增强化学气相淀积
RDF	径向分布函数
r. f.	射频
r. m. s.	均方根
TFT	薄膜晶体管
u. v.	紫外
vppm	体积的百万分之一

• p. 498 •

10.1 引　言

氢化无定形硅(a-Si：H)已经被广泛地研究了近20年。虽然人们对未氢化的硅材料(a-Si)的原子结构很感兴趣，但是这种材料有很大的缺陷密度而不适合做电子器件。氢化的优点是在一次从硅烷气体的等离子体放电淀积出来的材料中发现的。这种等离子体生长方法导致材料的缺陷密度比未氢化的无定形硅降低了近4个数量级，从而可以获得符合器件质量要求的材料。如今人们认识到，氢通过与无连接端的硅原子键合来消除缺陷。1975年，首次显示替代型掺杂制备低缺陷密度材料的可能，从而打开了器件应用的大门(Spear 和 LeComber，1975)。从此，这方面的研究得到了广泛的拓宽。现在，这种材料统治着无定形半导体的研究领域，许多技术应用也得到了发展。

1976年Carlson 和 Wronski 首次报道了用a-Si制成了光生伏打太阳能电池(PhotovoltaicSolarCells)，转换效率稳步增长到现今值，13% −14%。用氮化硅的等离子体淀积结合a-Si：H做成了场效应管(LeComber 等，1979)。这些薄膜晶体管(TFT)的大面积列阵在液晶显示器中(MiKi 等，1987)及用于打印和输入扫描的单片电路中(Thompson 和 Tuan，1986)都非常重要。掺杂与晶体管功能的结合，意味着基本上所有的晶体硅电子学中的电路元件都可用a-Si：H实现，使得a-Si：H在电子电路设计中具有广泛的通用性。采用a-Si：H的最大优点就在于，它可以在低成本的衬底和玻璃上大面积淀积。

• p. 499 •

10.1.1 氢化无定形硅的等离子体增强的化学气相淀积生长

淀积a-Si：H的通常方法是用等离子体分解硅烷及通入其它气体(如 PH_3，B_2H_6，GeH_4 等)，作为掺杂，形成合金。硅烷在温度超过450℃左右时会热分解，在低于550℃的温度下，通过这种热分解的方法可生长无定形膜。但由于温度太高，氢不能保留，所以这些膜的实用受到了一定的限制。在更低温度下，氢化膜的淀积需要一个分解 SiH_4 的能源，这就是等离子体的作用。第一个无定形硅的等离子体淀积系统，是由Chittick 等人建立的射频感应系统(1969)。以后的大多数反应器都采用一个二极管结构，等离子体就处于此二极管的两平板电极间。图10-1是这种反应器的示意图，由一个气体输入装置、一个放加热衬底的淀积室、一个抽气系统和一个用于放电的功率源组成，这种淀积过程通常叫做等离子体增强化学气相淀积(PECVD)。这种基本的淀积过程有许多种变化，但最终的生长材料却与所选的技术方法无关。

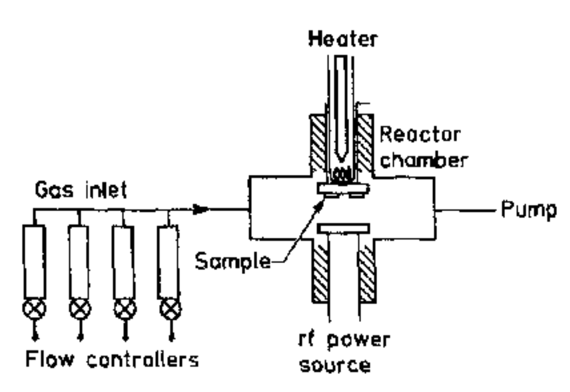


图10-1　典型的用于淀积a-Si：H及其合金的射频二极管等离子体反应器示意图

薄膜的结构特性和电学特性与生长条件，特别是衬底温度、射频功率及气体成分有关。图10-2给出了用PECVD法生长的a-Si：H薄膜的一些典型测量结果

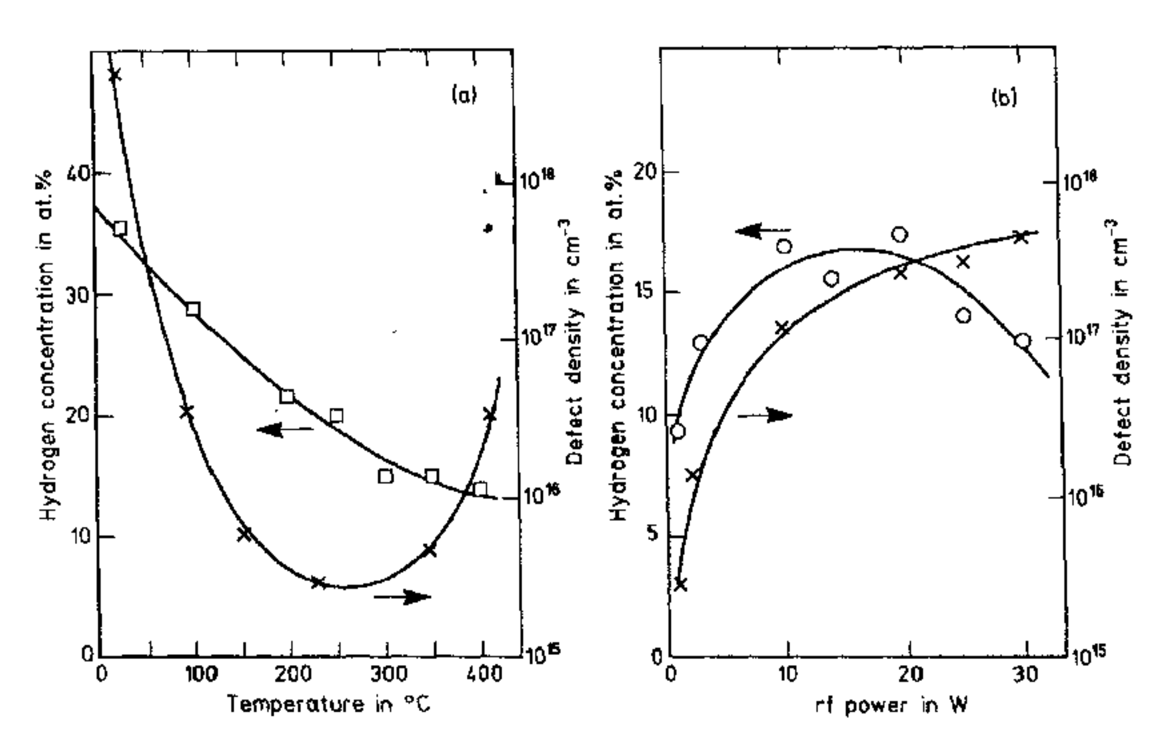


图 10-2　材料特性与 PECVD 淀积条件的关系图,展示了氢浓度和缺陷随(a)衬底温度;(b) 射频功率的变化情况(Knights 和 Lucovsky,1980)

(Knights 和 Lucovsky,1980 年)。氢含量在 8—40 的原子百分比之间变化,衬底温度升高时,氢含量缓慢减少。另外,氢含量与等离子体中的射频功率及气体成分有关,图 10-2b 给出了硅烷(Si-H_4)在氩气中稀释到 5%浓度时,氢含量随射频功率的变化情况。缺陷密度也与衬底温度及功率有关,变化可大于 1000 倍。最小缺陷密度,10^{15}　$10^{16}cm^{-3}$,通常在温度 200℃至 300℃之间及低射频功率密度(<$100mW/cm^2$)下产生,并得到电学特性最好的材料。一般的生长速率在 1 到 10Å/秒之间,近似地正比于射频功率,这是 SiH_4 不被稀释的情况。若用氩大量稀释,并且是在高的射频功率下,则会产生耗尽影响,SiH_4 在等离子体中被完全耗尽,淀积速率达到饱和(也就是说,不随功率增加)。要生长高质量材料应远离这种条件。

薄膜的物理表面结构也与淀积条件有关。低射频功率和未稀释的 SiH_4 可生长出平滑一致的薄膜和缺陷密度低的材料。相反,高射频功率和在氩气中稀释的 SiH_4 中得到的薄膜,具有在生长方向上呈柱状的微观结构,且生成高缺陷密度的材料(Knights 和 Lujan,1979)。这种柱状物的长度大约在 100Å 到 $1\mu m$ 之间。平滑生长的晶形对 a-Si:H 器件和厚度只有几百Å的多层结构是非常重要的。

• p. 500 •

薄膜的生长是因为 SiH_4 被等离子体分解后,成小碎片从气体中凝聚到衬底和其它反应器的表面上。虽然淀积的原理很简单,a-Si:H 膜生长期间发生的物理和化学过程却很复杂。等离子体是靠电子在交变电场下加速而维持的。电子与气体分子发生碰撞,产生电离(在其它过程中),并释放更多的电子。在电场作用下,等离子体中的离子加速度可以忽略,因为它们具有很大的质量,以致等离子体的能量被电子取得。除电离以外,高能电子与

气体分子的碰撞使得气体分解，既有中性基产生，也有离子产生，它们是淀积的先驱物。下面是低能量的硅烷分解反应式例：

$$SiH_4 \rightarrow SiH_2 + H_2 \quad (+2.2eV) \tag{10-1}$$

$$SiH_4 \rightarrow SiH_3 + H \quad (+4.0eV) \tag{10-2}$$

此外，许多其它的高能硅烷分解和反应过程都已被发现。

在0.1～1Torr的通常淀积压力下，气体分子的平均自由程为10^{-3}～10^{-2}cm，远远小于反应器的尺寸。因此，分子间也会发生许多碰撞，通过扩散至衬底。这些二次反应使得对生长的理解更为复杂，因为二次反应改变了等离子体内的基的混合物。这些高反应速率的化学基具有浓度低、扩散长度短的特点，不大会抵达生长表面。活性最差的粒子往往在碰撞过程中最后消失，其浓度最高，而与初始生成率无关。$x \leq 2$的SiH_x基与SiH_4反应生成Si_2-H_{4+x}，而SiH_3不与SiH_4反应，因为Si_2H_7是一种不稳定的结构。因此，SiH_3被认为是一种重要的生长先驱物，特别是在低功率等离子体中(Gallagher，1986)。

当分子小碎片被吸收到生长表面，随之从表面释放出原子和分子时，a-Si：H的生长就完成了。图10-3给出了一些已被认为是发生在a-Si：H膜生长表面的变化过程(Gallagher，1986)。在所有邻近表面的气体成分中，氢原子渗入最深。在200～300℃的通常淀积温度下，填隙式氢可迅速移至体内与硅悬挂键结合。因此，氢具有消除大部分淀积过程中残留下来的衬底缺陷的特性。

• p. 501 •

薄膜的微观结构反映了生长过程。柱状生长是掩蔽效应引起的，在碰撞的分子小碎片的表面迁移率很低时产生。表面的凹陷被周围材料掩蔽而与等离子隔离，这将抑制生长速率，加强凹陷。结果形成一种包括许多空隙和缺陷的柱状结构。当这种生长类型具有高的表面迁移率时，掩蔽效应不会发生。SiH_3具有这种特性，因为其活性比其它的基都小。

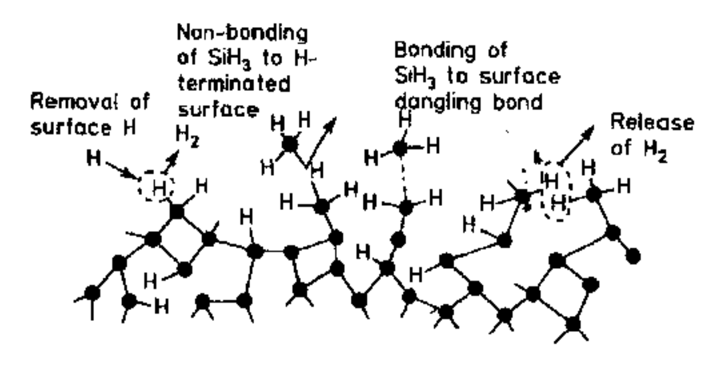


图10-3　发生在a-Si：H表面生长期间的一些可能过程(Gallagher，1986)

10.1.2　分子结构

a-Si主要是共价键。在非晶相中基本保存了晶体硅(c-Si)的键的四面体结构。体电子和振动态密度与结晶状硅中的情况相类似。a-Si中的无序最能表征a-Si与c-Si完整金刚石结构之间的差异，衍射测量只能给出这些差异的平均量度，却发展了精致模型的构造技术，并揭开了a-Si的微观结构(Polk，1971)。图10-4是这种模型的计算机绘制的图。这种手制的，由105个原子组成的，具有周期性边界a-Si：H球棍模型，使a-Si：H特性的计

算成为可能，并提供了其它方法不能获得的丰富的微观结构信息(Winer 和 Wooten，1984)。由图 10-4 可清楚地看到，a-Si∶H 不仅结构无序，而且组分无序。a-Si∶H 中氢减小了网络应变，使材料既可掺杂成 n 型、也可掺杂成 p 型。

硅原子的局部有序的实验结果来自于径向分布函数(RDF)，RDF 是距离任何一个原子的间距为 r 的平均原子密度。图 10-5 给出了 a-Si∶H 的 RDF(Schulke，1981)，图中的 RDF 在原子间距较小时具有尖锐的结构；在间距较大时，峰的轮廓变得逐渐模糊，超过 10 Å 就没有峰了。这反映了所有共价无定形半导体的普遍特性，即晶格短程有序而长程无序。

• p. 502 •

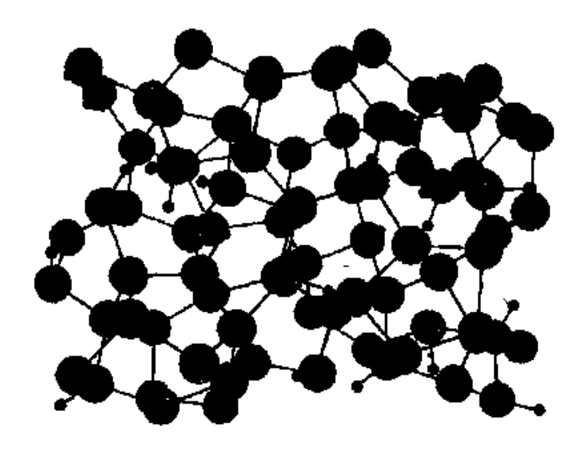


图 10-4　计算机绘制的，由 105 个原子组成的，具有周期性边界 a-Si∶H 手制模型

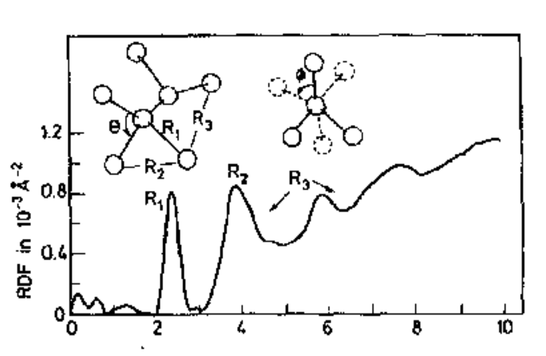


图 10-5　由 X 射线散射得到的 a-Si∶H 的径向分布函数(RDF)图。RDF 峰值对应于原子的间隔。箭头表明第三近邻值随两平面夹角 φ 变化的变化范围

由 RDF 中的第一个峰得到 Si-Si 键长 R_1，2.35 Å，与晶体硅相同，并且，由第一个峰的强度可证实，硅原子的配位数是 4。键长分布显然是小的，估计只有 1%左右(Etherinhon 等，1984)。RDF 中的第二个峰是由距离为 $2R_1\sin(\theta/2)$ 的第二个相邻原子产生，其中 θ 为键角。第二个峰位也同晶体硅一样在 3.85 Å 处，得到一平均为 109°的键角，形成 a-Si∶H四面体键。由第二个峰宽可知，键角误差的均方根大约是 10°。RDF 中的第三个相邻的峰更宽。间距与两平面的夹角 φ 相关(见图 10-5)，而且由峰位和峰宽可推导出一个极宽的晶体硅值的角分布。第三个峰同更远处的曲线重叠，因此不能推出更为详细的结果。

一种理想而有用的关于 a-Si∶H 的观点，是把 a-Si∶H 看作是 Si-Si 键和 Si-H 键的均匀集成物，而不是单个原子的堆积。由于 a-Si∶H 生长过程的非平衡性，使得它形成含有较大过量焓(＝0.2eV/atom)的无序结构而不是热力学基态的晶体结构。在典型的生长条件下，可产生如空隙和裂缝之类的大规模不均匀性。然而，a-Si∶H 结构与 c-Si 金刚石结构在键角和键长方面很相近，大多数 a-Si∶H 结构的键长与 c-Si 金刚石结构的键长相差在 1%以内，键角差在 10%以内。这种相对的小形变决定禁带的局域化，同时也是 a-Si∶H电子结构的鉴别特征。

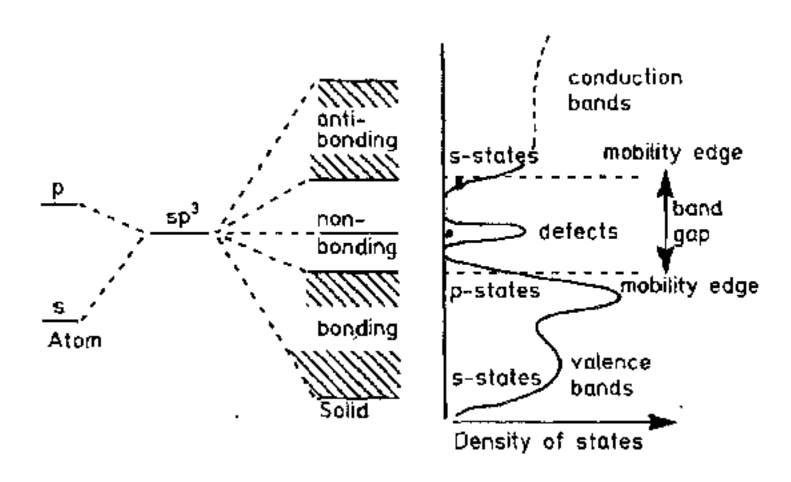


图 10-6　无定形硅电子结构的分子轨道模型以及相应的态密度分布

10.1.3　化学键

图 10-6 给出了 a-Si：H 导带和价带的分子轨道图像。这些 s 态和 p 态结合 sp^3 杂化轨道，正是理想四面体键的特征(见第 1 章)。由于这些轨道在键间的相互作用下分裂形成价带和导带，任何未成键的硅轨道，如悬挂键，不会被键间的相互作用分裂，因而会产生位于禁带中的态。图 10-6 中的模型足以用来预计态密度分布的一般形貌，但要获得准确的分布需要更多的精确计算。迄今为止，已作了许多计算(Allen 和 Joannopoulos，1984)，但是目前的理论并不像晶体能带结构的相应结果那样准确。Si-H 键为电子结构提供了进一步的贡献，即键态位于价带深处，反键态位于导带边附近(Ching 等，1980)。

• p. 503 •

共价无定形材料的原子结构采用如图 10-4 所示的连续无规则网络状，每个原子都与一定配位数是 Z 的相邻原子成键。在没有晶格结构的约束下，每个原子的局部成键由最优的化学结构决定。最大数目的电子处于成键状态时，共价键原子有最小能量。周期表中Ⅳ族原子至Ⅶ族原子的最佳配位方式是：

$$Z = 8 - N \tag{10-3}$$

其中，N 是价电子数(硅的 $N=4$)。这个“$8-N$”定则对于描述包含多种元素的无定形网络成键化学很有用(Mott，1969)。

因为不存在周期性结构，无定形材料和晶体的成键化学的效果是不同的。这可以用杂质原子来说明。由于晶体中每个原子点限制在周期性格点上，杂质或者替代基质原子，使本身适应基质的化学组分和化学性质；或者占据非格点位，形成缺陷。替位杂质如磷，在晶体硅中是四重配位，并释放一个电子至导带形成施主。无定形材料的格点并无固定的排列，以致杂质可以适应局部环境，使其成键结构最佳，同时保留基质原子网格。$8-N$ 定则预测无定形硅中的磷应该是三重配位，因而是非活性的电子掺杂剂。所以按 $8-N$ 定则，替代型掺杂在无定型半导体中是行不通的。实际上，a-Si：H 中允许化学键存在，但 a-Si：H中的化学键正如 10.4.2 节所述，严重地抑制了掺杂。

• p. 504 •

$8-N$ 定则也表明了电子诱发结构变化反应的可能性，这预示一个电子从一个状态

中激发出来可使化学键不稳定，从而导致配位发生变化。由于晶格的长程有序和扩展的电子波函数，晶体半导体中通常不会发生此类反应。由于连续无序网络的适应性强和电子载流子的定域化，促进了无定形材料的结构变化。这种特性引起各种亚稳态和平衡过程的变化，见 10.4 节。

10.1.4 电子态的定域化

晶体中的周期势导致众所周知的以晶格动量 $\boldsymbol{k}$ 定义的扩展态布洛赫波函数。薛定谔方程的解不适于无定形半导体，因为无定形半导体不具备周期势。无定形半导体的结构无序引起频繁的电子散射，使得波函数在几个原子间隔内失去相位相干。由于动量不确定性起因于 $\boldsymbol{k}$ 级散射，所以动量并非好的量子数，在电子跃迁中也不守恒。因此，不能再用能量－动量分布关系来描述能带，而要用态密度分布，$N(E)$ 来描述，如图 10-6，而且，对称选择定则不能应用于光跃迁。无序也降低了载流子的迁移率，使得电子波函数定域化。

Erson(1958)指出，当在相邻格点间原子势 V_0 的起伏足够大时，能带中所有的电子态都将是定域态。完全完域化的条件是：V_0 约大于电子带宽 3 倍。无定形半导体的无序还不足以使所有的电子态定域化，主要是因为短程有序限制了无序势的大小。能带中心由散射剧烈的扩展电子态组成，而能带最两边的电子态则被定域化(Mott 和 Davis，1979；第一章)。图 10-7 给出了带边区域态密度的分布。扩展态和定域态之间的分界在能量 E_C 和 E_V 处，称为迁移率边，因为在温度 0K 下，只有 E_C 以上的电子可以移动而对电导有贡献。能带内迁移率边的能量与无序程度有关，在所有无定形半导体中，其典型值是距离能带边 0.1－0.5eV。迁移率边附近的电子态的具体特性比这种简单的突变迁移率边模型要复杂得多(Abrahams 等，1979；Mott 和 Kaveh，1985)。不过，这种简单模型足以解释大多数实验结果。a-Si：H 中电子传导无金属性的原因，是因为禁带中所有的电子态都被定域化，通过这些态的带电载流子的传导，只是在升高温度通过热激发使载流子抵达迁移率边的情况下产生，或者通过带电载流子，从一格点跳跃至另一格点产生。当导电态越来越不被局域化(朝向能带边)，而且格点间距减小，载流子迁移率增加，直至达到扩展态导电。图 10-7 中 E_V 到 E_C 之间的能量范围称为"迁移率能隙"，其大小为 1.8－1.9eV(Wronski 等，1989)。

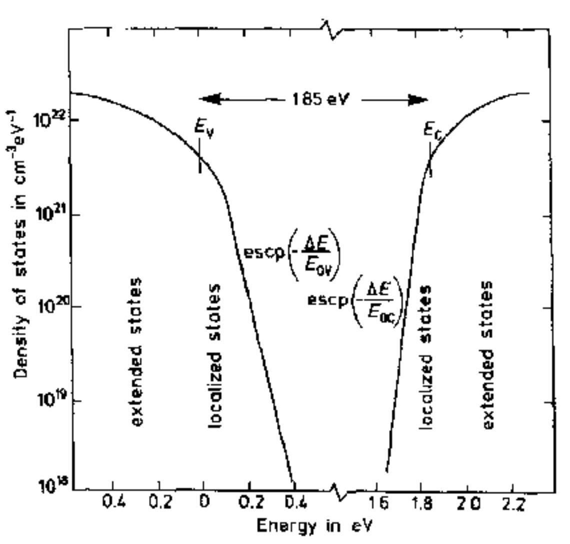


图 10-7　邻近带边的态密度分布。表明了扩展到 a-Si：H 带隙中的局域化的带尾态。E_{0V} 和 E_{0C} 是指数带尾斜率；E_C 和 E_V 是价带和导带迁移率边的能量

• p. 505 •

10.2 电子结构和定域态

除了由于缺乏平移对称和明确表示的能带结构，在无定形相中没有严格的格点结构外，a-Si：H中的电子态分布与晶体硅中的电子态分布相似。同样，a-Si：H 中的电子态间跃迁并不服从对称选择定则或晶格动量守恒定律，这决定了 a-Si：H 中的电子禁带跃迁是直接的，而且吸收系数明显比 c-Si 高。a-Si：H 与 c-Si 两者电子结构的最主要差别在于 a-Si：H 中存在一个百分比虽小但很重要(≈0.02%)的电子态的定域化。表征 a-Si：H 无序特性的键长和键角分布导致价带和导带边的电子态定域化以及与缺陷和杂质有关的电子态定域化程度。a-Si：H 基本带隙中定域态的密度和分布对于决定任何 a-Si：H 基础技术的光学局限性和电学局限性至关重要。

10.2.1 带尾态

从吸收光谱观察(虽然非直接)，带尾态的分布最简单，在 a-Si：H 和许多其它玻璃及晶体材料中，都展示了指数吸收或 Urbach 边的特性，如图 10-8 所示。已有几种对 Urbcah 边的指数特性的解释，大多数依赖于强电子-声子或者激子的能带边展宽机理(Mott 和 Davis，1979；第 10.6 节)。而这种解释应用于离子晶体材料如碱金属卤化物，发现a-Si：H 中的电子态密度的尾部按指数下降进入禁带也能适用，如图 10-7 所示。导带尾指数地下降进入禁带的反向斜率 E_{0C}在 20—30meV 之间，或者相当等于特征温度 T_C($E_{0C}=kT_C$)接近 300K。价带斜度一般更宽，反向斜率 E_{0V}在 40—50meV 之间。对于最好的材料，相应于 T_V 近 500K。对于质量稍差一些的材料，E_{0C}在 150meV 以上。

长期以来都不清楚，为何无序 a-Si：H 的态密度会出现能隙。Weaire(1971)运用一简单的双参数紧束缚哈密顿模型模拟 a-Si：H，证明对于合理程度的非对角线无序，在态密度中常常出现禁止能量。实际 a-Si：H 中，价带和导带尾在某个极低态密度下相交，费米能级位于禁带深处。

· p. 506 ·

迁移率隙中，带尾是最显著的特点，它们对 a-Si：H 的一些重要过程如光吸收、电子空穴复合和电子输运有巨大的影响。它们的指数分布来自于弱的(变形的)Si-Si 键分布，这些 Si-Si 键的键合和反键合态分别形成价带和导带。如果一个 Si-Si 键太变形就会断裂，使得系统自由能降低，从而形成一网状缺陷，此网状缺陷的电子态被定域在迁移率能隙的深处。替位式杂质的电子态也像 c-Si 中的浅施主和浅受主一样被定域化。实际上，a-Si：H中掺杂物和缺陷的行为可定性地看作与 c-Si 中的相同，但 a-Si：H 的均匀无序导致的几个有趣的差异直到最近才被弄清楚，这将在 10-4 节讨论。

10.2.2 掺杂和掺杂态

与 c-Si 相同，a-Si：H 在生长过程中或者离子注入过程中通过掺磷或硼就可以分别掺杂成 n 型或 p 型。a-Si：H 中杂质的溶解度比 c-Si 中的高，且容易获得 $10^{21}cm^{-3}$的 P 或 B 浓度。在 c-Si 中，每个 P 或者 B 原子都处于替位格点上，受这些格点的限制，所有杂质的配位数均为 4，因而成为活性施主或受主。在 a-Si：H 中，网络无序提供了一定的结构

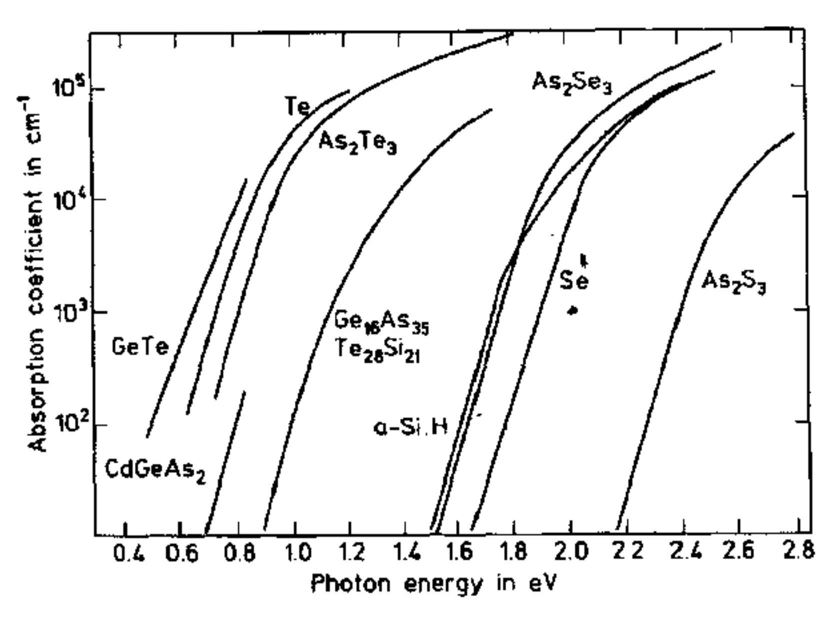


图 10-8 包括 a-Si：H 在内的各种无定形半导体的光学吸收边

(Mott 和 Davies, 1979)

灵活性，允许较大比重的杂质处于喜欢的原子价，也即对 P 和 B 来说是三重配位。

• p. 507 •

有很长一段时期都认为这种灵活性妨碍了无定形半导体的有效掺杂。然而，a-Si：H 中加氢可缓解应变，使得掺杂效率高达 1%。最好的掺杂例证是：薄膜生长期间，在硅烷等离子体中加入磷化氢或乙硼烷，可观察到 a-Si：H 的直流电导率增加(Spear 和 LeComber, 1975)。如图 10-9 所示，室温暗电流电导率从本征 a-Si：H 的 $10^{-9}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ 左右迅速增加到高 P 掺杂 a-Si：H 的 $10^{-2}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$左右。电导与温度的倒数的指数关系是热激发电荷输运的一个特征，表明费米能级位于迁移率能隙内。

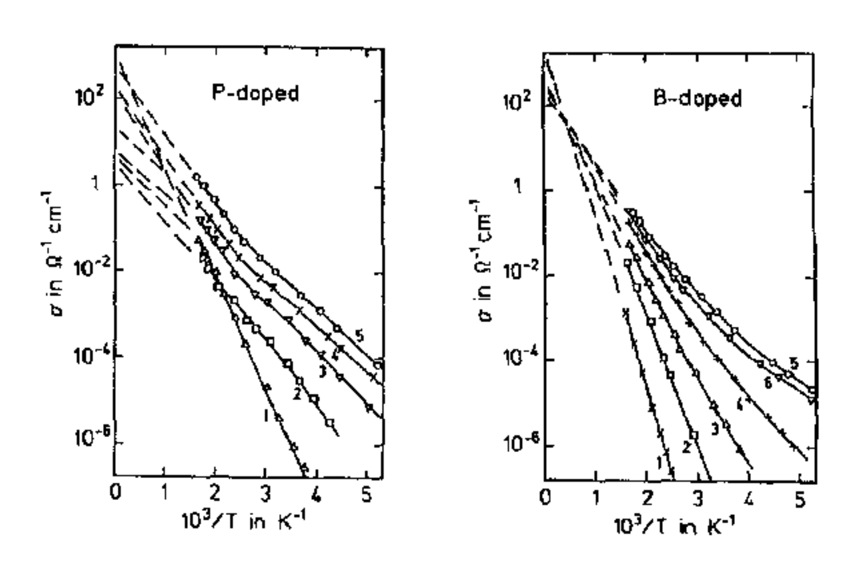


图 10-9 P 和 B 掺杂的 a Si：H 的电导率的温度依赖关系。掺杂程度在 10^{-6}到 2×10^{-2}的范围中(Beyer 和 Overhof, 1984)

a-Si：H 电导率曲线中的"弯折"及 1500 C附近的热功率同晶体硅甚至金中观察到的电导率相类似(1967)，在这些晶体中，电导率受到来自点缺陷的载流子散射的限制，当温度下降，降至缺陷生成反应不再保持平衡，且非平衡的点缺陷浓度冻结时，电导率曲线出现"弯折"。就 a-Si：H 来说，当温度很低，体掺杂剂活性反应如

$$P^{3+} \leftrightarrow P^{4+} + e^- \tag{10-4}$$

不再保持平衡以及非平衡载流子浓度冻结的情况下，电导率产生"弯折"。载流子的平均浓度和这种反应的均衡动力学将在 10-4 节详细讨论。

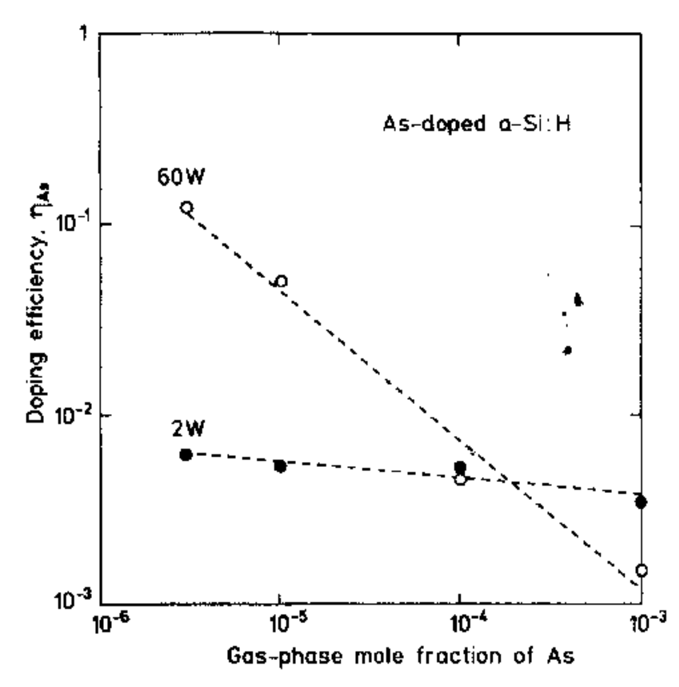


图 10-10 不同射频功率下，a-Si：H 中 As 掺杂效率作为淀积过程中气态 As 的分子摩尔分数函数的示意图(Winer 和 Street，1989)

10.2.2.1 掺杂效率

图 10-10 给出了 As 掺杂 a-Si：H中体杂质活性掺杂剂的部分，即所谓的掺杂效率。这些结果是通过测量掺杂后增加的电子浓度得到的。我们必须考虑到一种情况，即 a-Si：H 中杂质可进行四重配位的地方只有有限个位置，因此掺杂效率应该随着杂质浓度降低而增加。这实际上是在大多数等离子体增强淀积条件下观察到的，随着杂质 I 的气相摩尔分数 X 的平方根($\equiv X_I$)增加，掺杂效率减少(Stntzmann 等，1987)。然而，在 a-Si：H的生长速率极低的情况下(低射频功率)，非活性杂质掺入的热分解过程在低 X_I 下会降低掺杂效率。

• p. 508 •

这种行为可用下面的分析解释。举例，a-Si：H 中 P 的掺杂效率定义为 $\eta \equiv [P_4]/[P]$，中括号表示固相原子密度。为了解释图 10-10 中的数据，我们想用气相 P 克分子分数 X_P 来重新表示 η。P 的分配系数 $d(P) \equiv [P]/[Si]X_P$，将固相 P 密度[P]和 X_P 联系起来。一个简单的包含两个参数的 $d(P)$的分析表达式表示如下(适用于大量的数据)(Winter 和 Street，1989)：

$$d(P) \equiv d_0 + \frac{\beta \cdot X_P^{-1/2}}{\alpha W} \tag{10-5}$$

其中，d_0 表征相应于磷化氢和硅烷的等离子体增强(PE)分解率的一个常数，β 是热解率常数，α 是单位射频等离子体功率 W 的淀积率。这个关系描述了杂质通过高温分解掺入($\propto \beta X_P^{-1/2}$)和通过等离子体增强分解掺入($\propto \alpha W$)二种方式之间的竞争。当后者显著时(高的射频等离子体功率和大的 X_P)，分布系数基本上为常数，在 5～10 之间。当杂质气体(即 B_2H_6，AsH_3，PH_3 等)的热分解在杂质掺入中占显著地位时(低射频等离子体功率和小

的 X)，分配系数的值，P(β小)可达到30左右，As(β大)可达到300左右。

最后，活性掺杂的掺入可用化学反应表示：

$$P_4 \leftrightarrow P^{4+} + e \tag{10-6}$$

因此，根据平衡时的质量作用定律和$[P^{4+}]=[e^-]$，可得到$[P^{4+}]\propto X_P^{\frac{1}{2}}$，正如实验中观察到的一样(Street，1982)。现在，我们可完全用 X_P 来表示 η：

$$\eta \propto \frac{X_P^{\frac{1}{2}}}{d(p)X_P} = \frac{X_P^{-\frac{1}{2}}}{d_0 + \dfrac{\beta X_P^{-\frac{1}{2}}}{\alpha W}} \tag{10-7}$$

• p. 509 •

等离子体增强分解和高温分解之间的竞争决定 a-Si：H 的掺杂效率。在等离子体分解显著时则生长速率高或者 β 小(即 B 或 P 掺杂的条件下)，掺杂效率只与 $X^{-\frac{1}{2}}$ 简单地成正比。在热分解显著时则生长速率低和 β 大(即 As 掺杂)，η 是常数，且很小，正如图 10-10 所示。

10.2.2.2　掺杂态

与 c-Si 相似，四重配位的掺杂剂如 B_4 和 P_4 形成大量有效的施主和受主，在带边附近呈定域化的掺杂态。无序势的变化使掺杂能级展宽，与硅态的带尾相似。通过电子自旋共振(ESR)对施主电子自旋的超精细相互作用，已经观察到了施主态(Stutzmann 和 Street，1985)。a-Si：H 中的施主电子比 c-Si 中的更局域化，超精细的作用相互更强。它的浅施主能级比 c-Si 的浅施主能级更宽，且位于禁带中更深的位置。因为在 a-Si：H 中，价带比导带宽，所以超精细测量还不能检测到 B 掺杂 a-Si：H 中相应的 B_4 施主态。图 10-11 给出了高掺杂 a-Si：H 中 P_4，As_4 和 B_4 掺杂态的可能分布，由于大小、电负性和键合强度都不同，As 施主能级比 P 施主能级更深。

a-Si：H 中，P_4^0 电子自旋共振超精细作用的讯号分成两条线，$\Delta H = 24.5\text{mT}$，每条线的峰-峰线宽约为 6mT(Stutzmann 和 Street，1985)。两条超精细线是由于自旋为 $I=1/2$ 的^{31}P 核和局域于 P_4 位的电子自旋间的相互作用引起的。^{31}P 超精细讯号随着气相 P 摩尔分数 X_P 增加而增加，但是，由于缺陷的补偿作用，中性施主的浓度要比电离施主的浓度小得多。

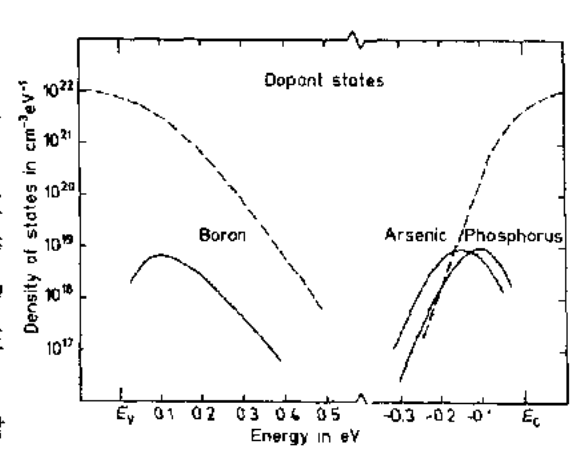


图10-11　掺杂 a-Si：H 中的浅施主态密度分布。这些态由于网络无序性与相应的晶体硅相比有所扩展(Street，1987)

处于导带尾态的电子分布可用光发射产额谱进行测量(Winear 等，1988)。在未掺杂或 P 轻掺杂的 a-Si：H 中，可观察到，费米能级以上的占有态密度的玻尔兹曼降落。然而，由于气相 P 摩尔分数增加到 10^{-4} 以上，费米尾相应展宽。用费米-狄拉克占有函数除以测出的占据态密度，发现费米能级以上的总的态密度呈指数增加，与 P_4 施主带的

前沿态一致。用此方法得到的施主态的密度和位置与用电子自旋共振超精细测量方法测得的结果一致。

• p. 510 •

带边附近的载流子包括占据掺杂态的载流子和占据本征带尾态的载流子，在 n 型 a-Si：H中两者态的浓度大致相同，因为带尾与施主带部分重叠。由于低的掺杂效率和缺陷补偿作用，浅载流子的密度很低。a-Si：H 中的掺杂效果相应很差。例如，气相掺杂水平为 1%时，少于 1%的 P 是以 4 价施主态的形式存在，而且在这些施主中，大约 90%都被深缺陷所补偿。余下的 10%位于带边的施主电子大部分占据带尾态，因此自由电子浓度只有杂质浓度的 10^{-4}。与 c-Si 相比较，a-Si：H 中的自由载流子的低迁移率导致 n 型 a-Si：H的电导率要比 c-Si 的电导率低 5 个数量级以上。

10.2.3 本征缺陷和缺陷态

不饱和键或者悬挂键是由 a-Si：H 中的主要本征缺陷，这种缺陷的两性特征产生未占有(正电)，或者单占有(中性)，或者双占有电子态(负电)。这些定域态位于迁移率能隙的中部，强烈地影响着费米能级的位移以及输运过程和复合过程。了解缺陷态的特性和分布，及其与生长条件和掺杂浓度的关系，对于 a-Si：H 及其合金的成功应用非常重要。毫无疑问，为了在这方面有所认识，研究者们开发了大量的实验方法，并进行了更为深入全面的研究。

10.2.3.1 缺陷的微观特性

在 a-Si：H 的所有电子态中，一般缺陷态局域化最厉害，位于密度低的迁移率能隙深处。我们大多数有关缺陷微观特性的认识都来自于电子自旋共振测量。电子自旋共振不仅测量 a-Si：H 中的中性顺磁缺陷的浓度，也测量其局部环境。带电缺陷的浓度，也可通过在测量时用能量等于禁带宽度的光照射材料，以减少带电缺陷，并使其自旋激活(Street 和 Biegelsen，1982)。未掺杂 a-Si：H 中的主要缺陷有一 g 值为 2.0055，峰-峰宽约为 0.75mT 的几乎对称的信号。这些特性与 c-Si/SiO_2 界面无连接端的键的电子自旋共振信号相似，这可认为 a-Si：H 中的 $g=2.0055$ 的信号是由于不完全配位键或悬挂键所致。

也有人提出，采用过配位键或"浮键"来描述本征缺陷更好一些(Pantelides，1986)。这种"浮键"与悬挂键有许多相同的特征，只是"浮键"可能极易移动，而悬挂键基本上不移动。最近的计算及缺陷扩散测量几乎排除了"浮键"假说(Fedders 和 Carlssen，1989；Jackson 等，1990)，悬挂键仍然是唯一的缺陷模型，可以连贯地解释本征 a-Si：H 缺陷。

10.2.3.2 缺陷浓度与掺杂的关系

• p. 511 •

生长过程中替位杂质的掺入使得 c-Si 和 a-Si：H 中的载流子浓度增加。在 a-Si：H 中，多数非本征载流子被俘获而形成补偿的带电荷的缺陷。这个过程可用下面的 P 掺杂化学反应式描述：

$$P_3 \leftrightarrow P_4^+ + e^- \tag{10-8}$$

$$Si_4 + e^- \leftrightarrow Si_3^- \tag{10-9}$$

其中,脚标表示配位。两个反应是互相独立的,但又因为都依赖于载流子浓度而联系起来。通过氢键扩散完成所需的配位变化,此过程及类似的反应动力学由弥散的氢扩散动力学决定。将质量作用定律运用到反应式(10-8)和(10-9)中,结果使缺陷[Si_3^-]和活性掺杂物[P_4^+]浓度与固相P浓度[P]成平方根的关系,并且后者在大多数淀积条件下与气相P摩尔分数成正比。这种[Si_3^-]与X_I的平方根依赖关系在所有的替位式掺杂物中都存在,正如图10-12所示,然而,a-Ge:H中的高本征缺陷密度掩盖了这种材料的掺杂关系。

图10-12 缺陷浓度随气相硼、磷、砷的分子摩尔分数变化的情况(Stutzmann等,1987)

10.2.3.3 缺陷态分布

未掺杂a-Si:H中的缺陷浓度由电子自旋共振(ESR)或者光吸收决定,在最佳淀积条件下,浓度值在10^{15}到$10^{16}cm^{-3}$之间。在重掺杂a-Si:H中,缺陷浓度可增加到$10^{18}cm^{-3}$。用ESR和光吸收测定如此小的缺陷浓度(Jackson和Amer,1982)相对来说比较简单,而且这种方法已经标准化,所以生长条件和掺杂之间的依赖关系,由不同实验室测定的结果通常是一致的。然而,测量缺陷态分布的方法的数目几乎和研究缺陷态分布的实验室的数目一样多!由不同方法求出或推导出来的缺陷分布并不总是一致的,至少已有两派显然不同的观点,它们所得到的缺陷态在禁带中的能级位置相差达十分之几个电子伏特(Lang等,1982,Okushi等,1982)。图10 13给出了三种典型的实验方法得到的相对比较一致的a-Si:H的缺陷态分布结果。

· p.512 ·

P掺杂a-Si:H中观察到的0.8-0.9eV的发光跃迁(图10 13)被解释为一带尾到缺陷的跃迁(Street,1982)。因此,0.9eV的能量是荷电缺陷带峰与导带尾之间间距的一种度量值。发光带的形状和0.3eV的带宽应该是缺陷带形状的特征。由深能级瞬态光谱(Lang等,1982)和光吸收测量得出的缺陷分布与发光测量一致;带负电的D缺陷态位于P掺杂a-Si:H的导带迁移率边以下的0.8--1.0eV的宽禁带中。光吸收数据表明有一同样能量的缺陷能级。对p型材料的相同测量发现一个缺陷能级明显地与价带边分隔开(Kocka等,1987)。总的来说,大部分掺杂引起的态同费米能级正好位于禁带中相反的位置,掺杂的a-Si:H的费米能级位于禁带态分布的相对较小的位置。这种分布图已被几种其它类型的电容和吸收测量方法以及光发射光谱测量方法所证实(Winer等,1988)。图10-14给出了p型、n型和本征a-Si:H中禁带分布的示意图。

由光吸收数据得到的带负电缺陷态(双占有的)和中性缺陷态(单占有的)之间的0.1-0.3eV的能级差别,是一种测量缺陷相关能U_c的方法。U_c定义为将第二个电子放置到一个单占有的定域缺陷能级上所需的能量消耗(Tackson,1982)。电子自旋共振和光吸收测量结果也有一个一致小的正U_c值(Street和Biegelsen,1982;Dersch等,1980;Jackson,1982)。双占有缺陷禁带态能级位于单占有能级之上,能量相差为U_c的位置,正

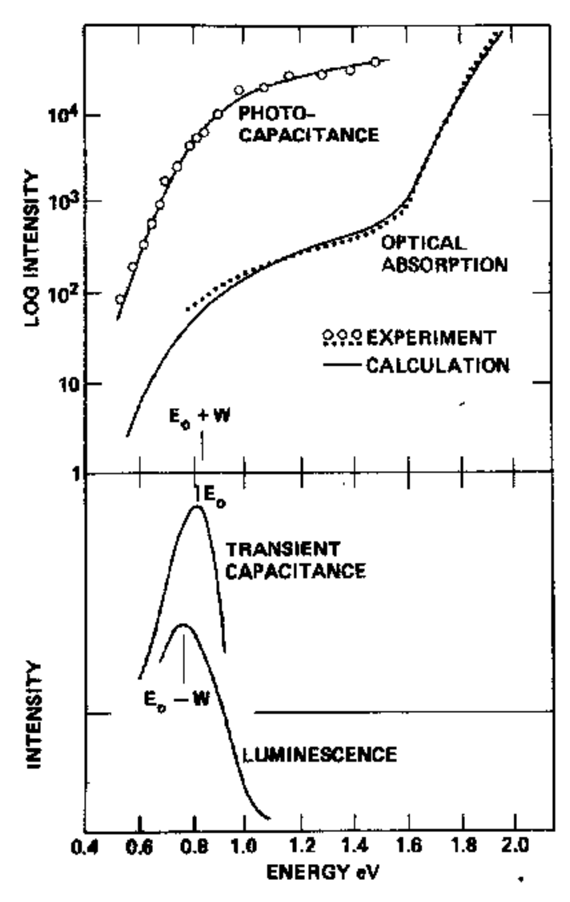


图 10-13　取自光致发光谱、深能级瞬态谱和光吸收实验，导出的一致的带隙态密度分布的典型数据。E_0 是离 E_C 的缺陷能级，W 是晶格弛豫过程中光跃迁能量的贡献。计算得到的吸收率是导带和缺陷能级分布的卷积

如图 10-14 所示。这种本征 a-Si：H 缺陷态分布的观点被普遍接受。然而，如果这些深缺陷态的能量是固定的，则掺杂后费米能级的移动不会导致缺陷态能级的顺序颠倒，这暗示了一个负的缺陷相关能。本征 a-Si：H 中需要小的正相关能，与掺杂 a-Si：H 中缺陷能级顺序颠倒明显矛盾，这可通过在缺陷形成的化学平衡体系中采用一虚拟的缺陷态的宽分布库来解决，该化学平衡体系中的系统可选择形成缺陷以使系统自由能最低(Winer，1989)。这种缺陷形成体系将在 10-4 节详细讨论。

• p. 513 •

10.2.3.4　缺陷浓度与生长条件的关系

通常是通过等离子体在 100mTorr 左右气压下分解硅烷将 a-Si：H 薄膜淀积在受热的(250℃)玻璃衬底上。在这些条件下，一般可获得每秒 1Å 的生长率。在离子轰击、紫外曝光、强电场下进行等离子体增强化学气相淀积(PECVD)，能增强缺陷形成，而对生长过程的分析却变得复杂化。而正常淀积条件下最主要的生长参数是衬底温度，图 10-2(a)描述了其对缺陷浓度的影响。

约 $3\times10^{15}\text{cm}^{-3}$的最小缺陷浓度是在衬

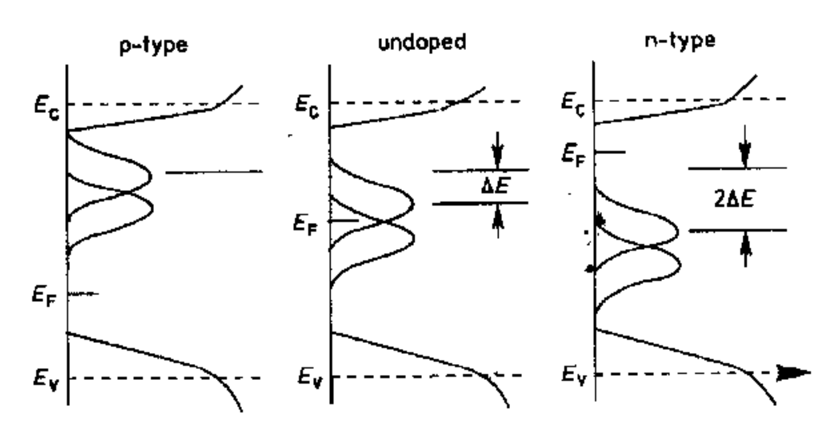


图 10-14　n 型、本征和 p 型 a-Si：H 中带隙缺陷态密度分布图。两悬挂键的间隔相应于能量 U_c，缺陷能级由掺杂引起的能移 ΔE 由等式(10-48)给出，并将在文中讨论

底温度大约为 200—300℃之间时获得的，在此温度范围内生长出来的 a-Si：H 具有均匀、高的光电导、高电阻率的特性，适合光伏和光电子应用。在此最佳生长温度范围的两侧，材料特性则衰退，其原因与生长过程的具体情况有关，至今尚未完全了解其真正的原

因。简单地说，随着生长温度降低，缺陷浓度将增加，因为应变缓解化学过程取决于表面扩散，要受到动力学限制。当生长温度增加到超过最佳温度范围时，应变缓解成分如氢解吸作用增强，从而导致缺陷浓度增加。解释图10-2a的更详细的模型将在其它地方讨论（Tanaka 和 Matsuda，1987；Winer，1990）。

10.2.4 表面和界面

有源层很薄时，半导体表面和界面的电子态会影响器件的性能。虽然水、氧气和其它气体的吸收，会明显引起特定条件下测得的 a-Si：H 电导率值发生大的变化（tanielian，1982），但是表面态或界面态对 a-Si：H 器件性能的影响通常可以忽略。一部分是由于两个因素引起：第一，定域的体电子态和表面态或界面态之间，在可能影响电子输运和复合过程的禁带中的分布差异很小；第二，a-Si：H 中的本征表面态密度极低，一般只有 $5\times10^{11}cm^{-2}$，比较 c-Si 的 $5\times10^{14}cm^{-2}$小很多。这是因为在生长温度下氢对表面有钝化作用，使得 a-Si：H 表面比 c-Si 更不易被空气中的氧氧化（Ley et. al.，1980）。

• p.514 •

10.2.4.1 表面态

已有多种方法测定本征表面态密度，通常的测量方法是：先测出缺陷体积浓度与薄膜厚度之间的函数关系，然后外推到薄膜厚度为零处，此时所对应的浓度即为本征表面态密度（Jackson 等，1983）。表面态分布也已用光发射谱进行了测量（Winer 和 Ley，1987）。许多方法都发现，在优化生长的本征 a-Si：H 中，本征表面缺陷浓度在 1 到 $10\times10^{11}cm^{-2}$之间。在 n 型掺杂和初始氧化下，本征表面缺陷浓度增加。虽然对 c-Si 而言，这个表面缺陷浓度很小，但当 a-Si：H 层很薄时，此表面缺陷浓度就相当于非常高的体缺陷浓度。对体密度而言，此表面处过剩的禁带态密度可通过轻掺杂 B 来消除。实际上，10vppm 的气相 B 掺杂通常可获得电导率最低的 a-Si：H 膜，该气相 B 掺杂可能与消除表面态或界面态有关。

表面禁带中占有态的减少使得价带尾可以在一个宽的能量范围内通过对表面敏感的光发射谱直接观察到。带尾态密度呈指数状分布，仍然保持在几个数量级以上，带尾斜度与由体输运和光吸收测量得出的值一致。一般，禁带定域表面态和体内态的分布基本相同。a-SiGe：H 合金的表面特性与a Si：H的表面特性相似（Aljishi 等，1990），而对于 a-SiC：H或其它四元合金体系的表面特性的认识目前还很少。

10.2.4.2 氧化

在氧化的初始阶段（0～1 原子层），表面缺陷态是由活性氧的吸附引入的，此活性氧吸附被认为是化学吸附的三价氧原子造成（Winer 和 Ley，1987）。这些氧引起的表面态分布与 a-Si：H 生长时在等离子体中用掺入过配位磷原子的 n 型杂质引起的缺陷密度相似。这表明过配位的化学吸附的氧也是一种表面施主，与吸附的氧的正常的强电负特性相反。进一步氧化（例如在空气中长时间暴露），会形成氧化层，能带将发生变化，稍向上弯曲，相应地，禁带比 a-Si：H 更宽（Berner 等，1987；Ley 等，1981）。

在清洁的未掺杂 a-Si：H 中，自由表面处于电子积累的情况，对应有一个 0.5eV 的

能带下弯。通过掺杂，不管是n型掺杂还是p型掺杂，此向下的能带弯曲都会被消除。活性氧的吸附使费米能级恰好钉扎在禁带中央的上方，导致0.25eV的能带下弯。在完全氧化的表面，正如对强电负表面氧化物所期望的那样，能带出现向上弯曲(Street 等，1985b；Berner 等，1987)。

• p. 515 •

10.2.4.3 界面

界面是构成所有a-Si：H器件的组成部分，界面的特性会强烈地影响器件性能。例如，在一个a-Si：H薄膜晶体管中，从氮化硅层直至未掺杂a-Si：H有源层的栅电场不仅会增加沟道电导率，也会导致在a-SiN_x:H/a Si：H界面附近产生缺陷，从而改变晶体管的截止电压。在多层结构中，界面特性更为重要。

最初在晶体中观察到的许多现象，也在a-Si：H多层结构中观察到了，而且一般都是由于同样的物理原因引起的。次能带光吸收(Hattori 等，1988)，共振隧道效应(Miyazaki 等，1987)，声子区域交迭作用(Santos 等，1986)、长效光电导性(Kakalios 和 Fritsche，1984)就是例子。交替的n型和p型a-Si：H多层结构(称为"nipi"掺杂超晶格)和交替的合金异质结多层结构已经生长和研究了许多年，这些结构展示出多种多样的与晶体中相似的现象。经过了初期的不确定后，现在已有很好的证据说明超薄a-Si：H异质结中载流子的量子化(Hattori 等，1988；Miyazaki 等，1987)。界面突变是a-Si：H异质多层结构量子行为具体要求和a-Si：H异质多层结构的发掘利用的关键问题。一般a-Si：H0.5—1.0Å/s低生长率(与MBE生长率相比较)使得接近原子级的超薄多层生长成为可能(Yang 等，1987)。

10.2.5 合金

a-Si：H最大的应用是用于大面积太阳能电池阵列。在此应用中，为了更有效地与太阳能光谱匹配，通过与Ge合金能降低a Si：H禁带宽度，从而产生更有效的多结器件。另一方面，a-Si：H与炭合金可做成有效的电子发光针状二极管，发出红、黄、绿三种光(Kruangan 等，1987)。此外，无定形氮化硅(a-SiN_x：H)或无定形氧化硅(a-SiO_x：H)用作薄膜晶体管的绝缘层。a-Si：H合金和纯a-Si：H一样，通常采用等离子体增强法生长，但是必须加入适当的甲烷、锗烷和氨等。我们以下的讨论只局限于Ⅳ族元素C和锗的低合金上，因为对其特性的研究最为广泛。如所预料的那样，这些合金在低合金水平下的特性与a-Si：H差别很小，只有几个令人感兴趣的例外。

为了加入C，用甲烷冲淡硅烷，生长速率便下降，特别是当气相甲烷摩尔分数为90%左右时，生长速率急剧下降。这与PECVD生长法250℃下的C的掺入几率小有关：这种条件下C的分配系数一般小于0.1。Ge掺入a-SiGe:H膜中的几率大。然而，高质量a-SiGe：H的生长通常是在降低生长速率的情况下进行，因而用大量氢稀释气体，这是为了避免未稀释时的a-SiGe:H膜中的高浓度缺陷所必需的。C或Ge浓度超过10%时，a-Si：H的禁带就会发生巨大的变化。

• p. 516 •

这种合金的红外吸收光谱表明：通常在2100cm^{-1}左右和2000cm^{-1}处，都观察到伸长

Si-H 键的吸收峰，而在纯的优化生长的 a-Si：H 中只有 2000cm^{-1} 吸收峰。2100cm^{-1} 的强度随着 C 或 Ge 的掺入量的增加而增强，与在未合金 a-Si：H 中观察到的随着生长温度的降低而增加的情形相类似。这种行为被认为是由于氢掺入增加引起的，或许由于生长条件远没达到最佳条件，氢可能以成团的形式存在。

未掺杂 a-Si：H 合金中的中性缺陷（螺旋状）的浓度及 Urbach 边（价带尾）的斜率也随着 C 或 Ge 掺入量的增加而增加。在淀积温度附近进行淀积后退火处理，可使缺陷浓度减少达一个数量级以上，同时 Urbach 边斜率减小。然而，a-SiGe：H 合金和 a-SiC：H 合金的红外吸收光谱不受此热退火的影响。合金的缺陷浓度总是要比未合金 a-Si：H 的缺陷浓度高，通常要高 10～100 倍，这可能是由于对 a-Si：H 合金的最佳生长条件的认识还不够的缘故。电子自旋共振的数据表明对于中度合金组分，a-Si：H 及其合金中的自旋活性（$g=2.0055$）缺陷相同（Stutzmann 等，1989）。当 C 浓度超过 40% 左右时，自旋中心变化到 $g=2.0037$，这可能是因为在此浓度附近，发生 C-C 键成为主要结构单元。当 Ge 浓度超过 20%～30% 时，在 a-SiGe：H 合金中，Ge 悬挂键占优势。

10.3 电子输运

10.3.1 电导率、热功率和霍尔效应

电导率 σ，是载流子浓度 n、载流子迁移率 μ 和电子电荷 e 的乘积

$$\sigma = ne\mu \tag{10-10}$$

总电导率是对态密度 $N(E)$ 的积分

$$\sigma = \int N(E)e\mu(E)f(E,T)\mathrm{d}E \tag{10-11}$$

其中，$f(E,T)$ 是费米函数。积分包括费米能级 E_F 以上的电子输运对电导率的贡献和 E_F 以下的空穴输运对电导率的贡献。当只有一种载流子时，电导率发生在远离 E_F 处，可采用非简并统计，因此有

$$\sigma = \int N(E)e\mu(E)\exp\left[-\frac{(E-E_F)}{kT}\right]\mathrm{d}E \tag{10-12}$$

此表达式通常也可写为

$$\sigma = kT\int\sigma(E)\exp\left[-\frac{(E-E_F)}{kT}\right]\mathrm{d}E \tag{10-13}$$

其中

$$\sigma(E) = N(E)e\mu(E)kT \tag{10-14}$$

$\sigma(E)$ 是当 $E_F=E$ 时的电导率。

电导率由态密度、载流子迁移率和玻尔兹曼因子决定。当费米能级处缺陷密度足够高时，如在未氢化无定形硅中，发生变程跳跃导电，与温度成 $\exp[-A/T^{1/4}]$ 的关系（Mott，1968）。a-Si：H 中的缺陷密度低，此过程贡献不大，导电主要贡献是带边的电子或空穴，此带边处的态密度和迁移率都随温度迅速增加。对于特例：在迁移率边能量 E_C 处 $\sigma(E)$ 从零突然增加到一有限值 σ_{min}，由等式（10-12）可得出：

$$\sigma(T) = \sigma_{min}\exp[-(E_C - E_F)/kT] \quad (10\text{-}15)$$

σ_{min}指的是最小金属电导率，由下式给出：

$$\sigma_{min} = N(E_C)e\mu_0 kT \quad (10\text{-}16)$$

其中，μ_0 是 E_C 处的自由载流子迁移率。关于迁移率边的突变，甚至是它的存在，人们还存在着相当的怀疑(Abrahams 等，1979，Mott 和 Kaveh，1985)。而且，实际上所有的电导率实验都是以等式(10-15)的形式进行分析的，即等式(10-15)也是一种合理的近似[即使 $\mu(E)$不发生突变]，只要电导率在一定的能量范围内会迅速增加。

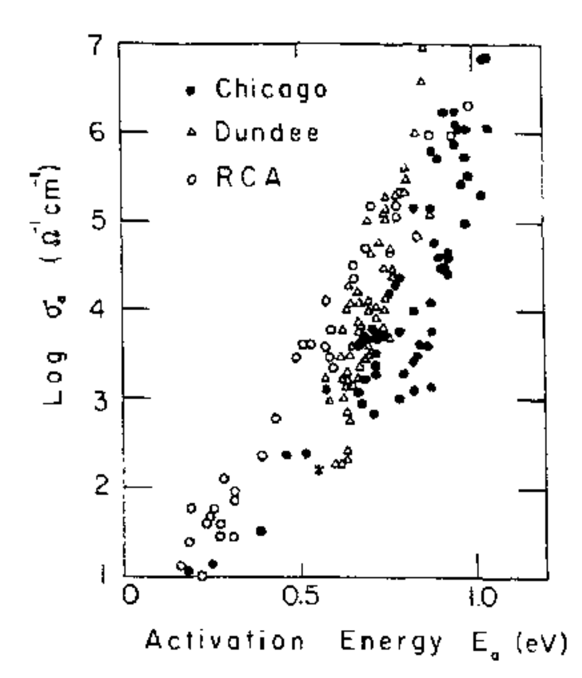


图 10-15 电导率前因子 σ_0 的测量值与电导率激活能的关系，显示了 Meyer-Neldel 定则(Tanielian，1982)

a-Si：H 的电导率通常是热激活的，至少在一定的温度范围内是这样的，可用下式表示：

$$\sigma(T) = \sigma_0\exp[-E_a/kT] \quad (10\text{-}17)$$

与等式(10-15)相比较，(10-17)式表明，测量 $\sigma(T)$可迅速得出迁移率边的位置($E_C - E_F$)，而且前因子给出迁移率边的电导率。实际上，σ_0 值有巨大变化，图 10-15 就给出了未掺杂和掺杂 a-Si：H 的结果。σ_0 与激活能 E_a 之间的相关性，称为 Meyer-Neldel 定则(Meyer 和 Neldel 首次在多晶材料中发现此关系后命名的)，用下式表示：

$$\ln\sigma_0 = \ln\sigma_{00} + E_a/kT_m \quad (10\text{-}18)$$

其中，σ_{00}是一个常数，其值大约为 0.1Ω⁻¹cm⁻¹，kT_m～50meV。电导率前因子变化的主要部分是由温度与费米能级的关系决定：

$$(E_C - E_F) = (E_C - E_F)_0 - \gamma T \quad (10\text{-}19)$$

由此可得

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{\gamma/k}\exp[-(E_C - E_F)_0/kT] \quad (10\text{-}20)$$

不同实验结果表明，σ_0 为 100～200$\Omega^{-1}cm^{-1}$，γ 可在$\pm 5\times 10^{-4}$eV/K 范围内变化，由态密度分布的形状及温度与禁带能量的关系决定。根据(10-16)式自由迁移率为

$$\mu_0 = \sigma_0/N(E_C)ekT = 10 - 15cm^2/Vs \quad (10\text{-}21)$$

• p. 518 •

热功率测量相对于费米能的输运平均能量，热功率的正负号决定是否有电子或空穴输运，并证实在 a-Si：H 中存在的是 n 型掺杂还是 p 型掺杂。这个发现非常重要，因为普遍用来测量晶体半导体掺杂类型的霍尔效应，在无定形半导体中有异常符号。并将在下文讨论之。

当导电发生在清晰的迁移率边处时，预计热功率会具有和电导率一样的激活能(Cutler 和 Mott，1969)。图 10-16 给出了 n 型和 p 型 a-Si：H 中温度与热功率的关系实例。热功率像费米能级随掺杂发生位移那样随掺杂而减少，但总要比电导能小 0.1eV 左右。虽

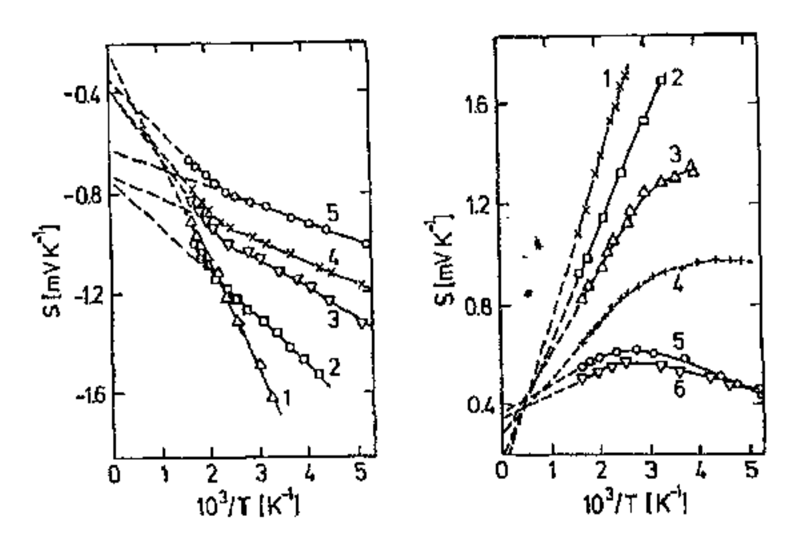


图 10-16 n 型和 p 型 a-Si：H 中热功率与温度的关系图。掺杂程度在 10^{-6}到 2×10^{-2}的范围中(Neyer 和 Overhof,1984)

然电导率和热功率之间存在差异的原因至今仍未得到解释,但这可表明,迁移率边突变的简单模型还不确切。可能的机构包括:由于电荷定域态引起的带边长程势的波动,在 E_C 附近的迁移率是逐渐增加而非突然增加;或者极化子导电。掺杂材料中的带电缺陷和掺杂物使电势波动成为最可能的机构,但是这种模型不能应用在带电缺陷少得多的未掺杂中。

a-Si：H 中,载流子输运的一个奇异特性就是与 Hall 迁移率系数反相的异常符号。在掺杂 a-Si：H 中,霍尔迁移率的大小通常在 0.01 9.1cm²/Vs 之间(LeComber 等,1977),比在 c-Si 中观察到的典型值(≈100—1000cm²/Vs)低得多,并且也比 a-Si：H 的漂移迁移率低。然而,Hall 系数的符号与热功率符号(即在 n 型 a-Si：H 中为正,在 p 型 a-Si：H 中为负)正好相反。通过 a-Si：H 的结晶作用,Hall 系数恢复到正常符号。此相反的异常符号的来源尚不清楚,但据推测可能与极短的散射长度有关(Friedman,1971;Emin,1977)。

10.3.2 漂移迁移率

电子和空穴导电时常常被尾态俘获,然后又激发到能量更高的导电态。漂移迁移率 μ_D,是指因停留在陷阱中的载流子的时间分量所减少的自由载流子迁移率。

• p. 519 •

$$\mu_D = \mu_0 \tau_{free}/\tau_{trap} \tag{10-22}$$

当只有一个陷阱能级,密度为 N_T,能量位于 E_C 下方的 E_F 处时,

$$\begin{aligned}\mu_D &= \mu_0 N_C/[N_T\exp(E_T/kT) + N_C] \\ &\approx \mu_0(N_C/N_T)\exp(-E_T/kT)\end{aligned} \tag{10-23}$$

其中,N_C 是导带有效态密度,当 $\mu_D \ll \mu_0$ 时,采用近似表达式。漂移迁移率以相当于陷阱能量热激发。

由定域态带尾引起的陷阱能量分布 $N(E_T)$得出的漂移迁移率反映载流子平均释放时间。当带尾分布足够宽时,漂移迁移率呈弥散分布,并且与时间有关。这可由下式表示(Scher 和 Montroll。1975):

$$\mu_D = \mu_D^0 t^{\alpha-1} \tag{10-24}$$

其中

$$\alpha = T/T_0 \tag{10-25}$$

是弥散参数。此异常的时间依赖关系，是因为一个载流子被俘获到一个极深陷阱中的几率随时间而增加。

在多次俘获和弥散输运关系的众多理论研究中，Tiedje 和 Rose 的分析(1980)及 Orenstein 和 Kastner 的类似的分析(1981)具有一定的指导性，因为其物理机制很容易理解。这种模型假设呈指数带尾的陷阱密度正比于 $\exp(-E/kT_0)$，其中 E 是迁移率边的能量。随实验时间 t 变化的定界能量 E_D 可定义为

$$E_D = kT\ln(\omega_0 t) \tag{10-26}$$

E_D 是从陷阱中释放一个载流子的平均时间正好等于时间 t 时的能量。若温度小于 T_0，浅于 E_D 的陷阱中的电子将被激发到迁移率边，并将被多次俘获，而在深于 E_D 的状态中的电子在时间 t 内被释放的可能性极低，因此深于 E_D 态的占有率与态密度成正比，而 E_D 以上的状态已有时间达到平衡并且遵循玻尔兹曼分布。根据这一分布，在更小的陷阱能量处电子密度减少。因此电子分布在 E_D 处有一峰值，并且根据 E_D 的定义，此峰值将随着时间移至陷阱能量更大处。近似假设所有电子均处于 E_D 的附近，可将问题简化为电子被俘获在单一能级上，且陷阱能量与时间有关。将(10-26)式的 E_D 代入到(10-23)式，并假设一指数态密度，可以得到

$$\mu_D(t) = \mu_0\alpha(1-\alpha)(\omega_0 t)^{\alpha-1} \tag{10-27}$$

$\mu_D(t)$有一个时间幂定律的依赖关系，并和测量的结果符合。

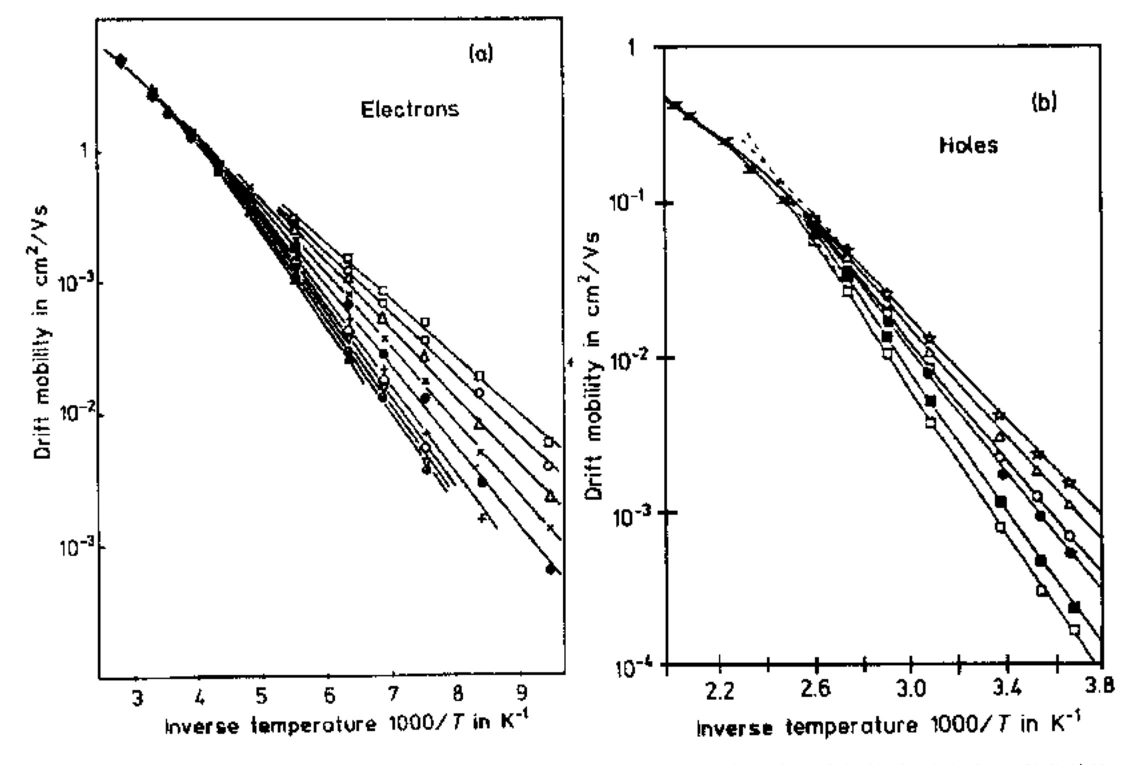


图 10-17 (a)电子和(b)空穴迁移率在 5×10^{2}V/cm—5×10^{4}V/cm 的电场下与温度的关系。电场与 μ_0 的依赖性是由弥散引起的(Marshall 等，1986；Neldel 等，1989)

在飞越时间实验中，漂移迁移率由一个载流子穿过样品的时间推出。测量的漂移迁移率可以用下式表示：

$$\mu_D^{exp}=\omega_0\left[\frac{\omega_0}{2\mu_0(1-\alpha)}\right]^{-\frac{1}{\alpha}}\left[\frac{F}{d}\right]^{-\frac{1}{\alpha}} \tag{10-28}$$

其中，d 是样品厚度，F 是所加电场。由此，弥散迁移率就与时间、厚度和电场有关，其大小由指数带尾的斜率给出。

• p. 520 •

图 10-17 给出了电子和空穴漂移迁移率在不同温度下与电场的关系(Marshall 等，1986；Nebel 等，1989)。电子迁移率是一个热激活过程，正如陷阱限制过程所预料的那样，而且因为 $T_0\leqslant 300$K，在室温下电子迁移率与电场和弥散无关。然而，在低温弥散区，μ_D 强烈依赖于电场，弥散系数 α 与时间有关，用 T/T_0 表示。定性地看，空穴数据与电子类似，唯一差别是温标发生了变化，以致空穴输运在 400—500K 以上发生弥散。产生差别的原因，是因为价带尾比导带尾更宽。迁移率测量发现一弥散参数 T_0，对电子，$T_0=T_c$ 在 200—300K 之间，对空穴，$T_0=T_v$ 在 400—500K 之间(Tiedje 等，1981)。

10.4 缺陷平衡和亚稳态性

化学键再排列是影响 a-Si：H 电特性的一个主要因素。缺陷态和掺杂态在热激发下或者外界激发如光照下都会产生和湮灭，结果形成一亚稳态结构。用自由能极小化决定缺陷和掺杂浓度的热动力学平衡来描述热的变化。也许，在 a-Si：H 中能够采用平衡概念令人感到惊讶，因为固体的非晶相并非自由能最低相。然而，即使网络结构作为一个整体并非处于最低能量状态，网络结构的子集合互相之间也可以处于平衡。为达到长程有序，要求大量原子进行共有化运动，且存在经常阻止此有序的强拓扑约束。然而，缺陷和掺杂物化学键的转变仅要求少数原子的配合。因此，a-Si：H 中小的缺陷或杂质浓度可能要参与发生在几乎刚性的无规则 Si 网络的局部热动力学平衡中。此平衡是通过氢的运动来调节的，这一点将在 10.4.5.2 节中讨论。

• p. 521 •

10.4.1 氢玻璃模型

需要描述 a-Si：H 中化学键转换的特性是平衡状态和过程动力学。平衡是通过计算各种成分的生成能，使自由能达到最低，或者应用质量作用定律来描述化学键的转换。例如原子配位的变化反应，该变化引起缺陷态或掺杂态的产生和湮灭。

$$Si_4\leftrightarrow Si_3 \quad 或 \quad P_3\leftrightarrow P_4 \tag{10-29}$$

反应动力学用一弛豫时间 τ_R 来描述，τ_R 即为克服键束缚作用进行结构反应所需的时间。τ_R 与键能势垒 E_B 有关，图 10-18 用结构坐标图

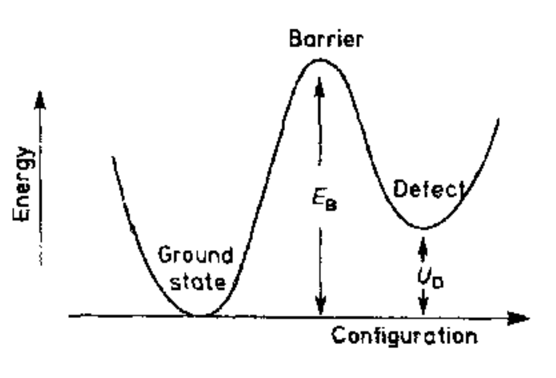


图 10-18 被势垒分隔开的两个态间平衡的结构坐标图

进行了说明。两个势能最小值之差为缺陷生成能U_D，且决定了两种成分的平衡浓度。达到平衡所需的时间与势垒高度有关：

$$\tau_R = \omega_0^{-1}\exp(-E_B/kT) \tag{10-30}$$

其中，ω_0 是数量级为 $10^{13}s^{-1}$的比率前因子。能量势垒越高，需要的温度越高，这样才能在恒定的时间内达到平衡。生成能 U_D 和势垒能 E_B 的大小通常相差很大。

a-Si：H 的缺陷或掺杂物到达平衡与转变成玻璃相时的玻璃行为非常相似，这对于分析 a-Si：H 的结果很有用。图 10-18 中所示的能量势垒的结构显示出高温平衡和当热能不够克服势垒时的低温冻结态的特征。如果将冷却速度 R_C 看作 $dT/d\tau_R$，则温度 T_E，即发生冻结时的温度，可通过(10-31)式计算：

$$T_E\ln(\omega_0 kT_E^2/R_C E_B) = E_B/k \tag{10-31}$$

当冻结温度在 500K 附近时，(10-31)式的近似解为

$$kT_E = E_B/(30 - \ln R_C) \tag{10-32}$$

由此式可以看出，T_E=500K 时，10—100K/s 的正常冷却速率需要 1—1.5eV 的能量势垒。冷却率增加一个数量级，冻结温度升高 40℃左右。低于 T_E 时，平衡时间可以看作是结构趋向于平衡态的缓慢弛豫。

· p.522 ·

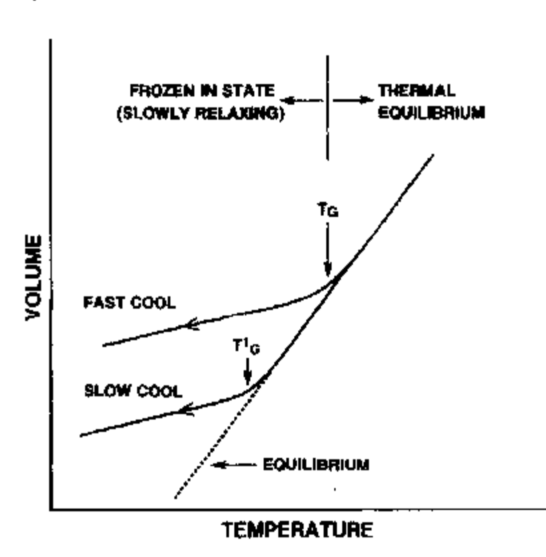


图 10-19 正常玻璃相接近转变时的特性图。低温凝固态用动力学方法测定，与冷却率相关

图 10-19 说明了正常玻璃温度与体积 V_0 的关系。当玻璃从液态冷却时，$V_0(T)$的斜率有一个转变，转变时所对应的温度就是玻璃相转变温度 T_G。温度高于 T_G 时，玻璃处于类液状平衡，而一旦冷却，结构达到平衡的时间就会很快增长。当趋于平衡的时间比测量的时间还长时，转变成玻璃相，使得玻璃的结构达不到平衡，以致冻结。当玻璃的冷却速率加快时，相转变温度则更高，并且冻结态的特性与热历史有关。温度刚好低于 T_G 时，可观察到缓慢的结构弛豫。

a-Si：H 的电特性显示出类玻璃的特征，但它不是正常的玻璃，不能用熔体淬火方法。在玻璃中，所有对电子结构有贡献的网络成分都会参与到结构获得的平衡过程中。在 a-Si：H 中，无序 Si 网络大体上较坚固，多数 Si 原子固定在一非平衡结构中，其结晶温度持续在 600℃以上，正如后面的章节所讨论的，缺陷和掺杂态的动态平衡受氢的运动的控制。氢的运动是作为引起掺杂物或缺陷趋于平衡所必需的配位变化的媒介。实际上，所有掺入到 a-Si：H 网络中的氢都会参与缺陷形成和杂质激活反应中，其本身又受氢化学势的控制。a-Si：H 中，氢运动的动力学决定缺陷形成动力学和杂质激活反应。a-Si：H 杂质激活动力学与玻璃结构弛豫动力学之间的相似性可用 a-Si：H 中氢亚网络的玻璃特性来解释，这称为氢玻璃模型(Street，1987a)。

10.4.2 电子态的热平衡

图 10-20 给出了 n 型 a-Si：H 在不同热处理下，温度与直流电导率的关系，图中的数据大小与图 10-19 中玻璃的数据相似。在高温和低温的分界处，即温度 T_E 为 130℃左右处，斜率发生变化，区分成高温区和低温区。高温快速淬火的电导率比 100℃以下慢冷却后的电导率要高。温度超过 T_E 时，电导率有不同的激活能，并且与热历史无关。此区域是平衡区，根据自由能最低原理，缺陷和掺杂物的密度和温度有关。在更低温度下，结构冻结，在低于玻璃相转变温度时，具有玻璃的亚稳结构特性。如果温度不太低，结构就会出现缓慢弛豫，这将在 10.4.5 节中讨论。

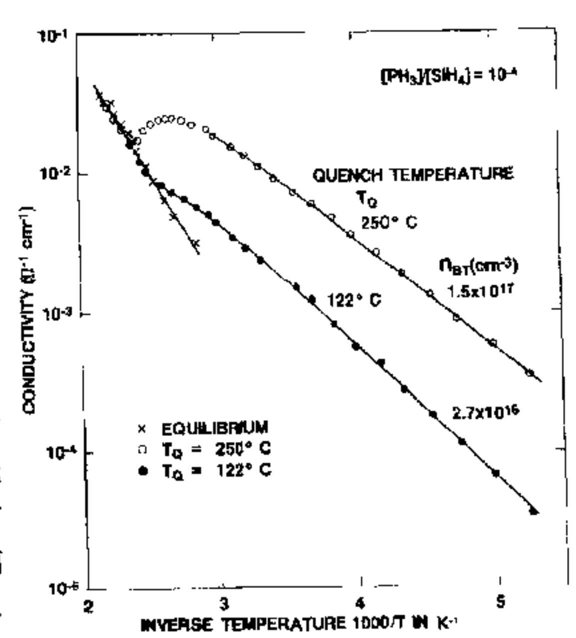


图 10-20 在不同温度下退火、冷却，形成稳固的平衡态后，n 型 a-Si：H 的直流电导率与温度的关系，测量在升温期间进行(Street 等，1988b)

• p.523 •

未掺杂 a-Si：H 中也会因热而产生亚稳缺陷。图 10-21 给出了不同等离子淀积条件下的材料在 200—400℃之间缺陷与温度的关系。缺陷密度随着温度的升高而增加，其激活能约 0.2eV。虽然缺陷密度是可逆的，但从退火温度快速淬火后可以维持高亚稳密度。而在低温下长时期退火则缺陷密度降低，恢复到初始值。

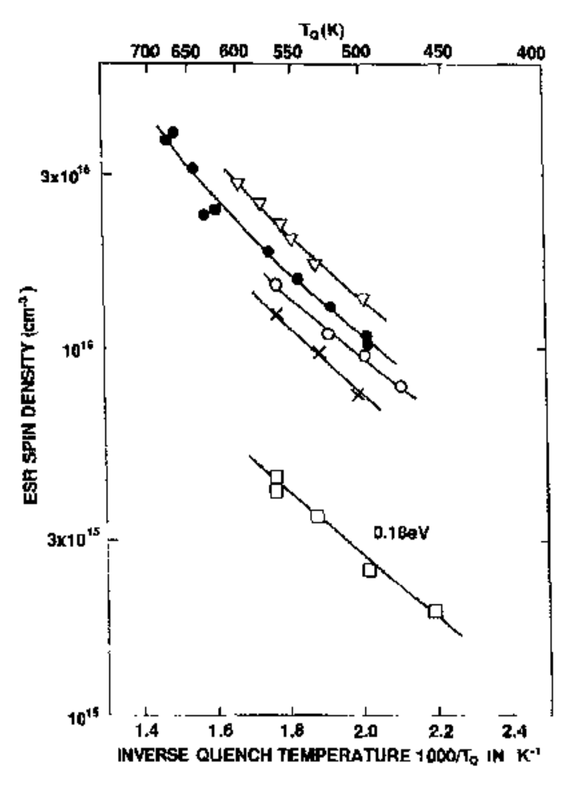


图 10-21 未掺杂 a-Si：H 在不同淀积条件下的平衡中性缺陷密度与温度的关系图(Street 和 Winer，1989)

因此，不管是掺杂的还是未掺杂的 a-Si：H，都具有类似玻璃的特征，即高温的平衡和低温的冻结态。未掺杂 a-Si：H 的平衡温度比 n 型材料高，这表明未掺杂的势垒能较高，引起的弛豫过程更慢。p 型材料的弛豫更快，平衡温度更低。亚稳缺陷的产生是一个相对现象。这里缺陷的产生是通过外部应力如光照或加偏压引起的。在温度刚好低于平衡温度时，缺陷处于亚稳状态，但是通过退火又可消除缺陷的亚稳定性（见 10.4.6 节）。

10.4.3 掺杂缺陷的补偿模型

因为缺陷和掺杂物的平衡使电导率发

生改变，因此掺杂 a-Si：H 的电导率会发生可逆变化。带荷电的缺陷是掺杂物的补偿中心。因此，占有带边态的过剩电子密度 n_{BT} 为

$$n_{BT} = N_{don} - N_D \tag{10-33}$$

其中，N_{don}和 N_D 分别为掺杂物浓度和缺陷浓度。电导率为

$$\sigma = n_{BT} e \mu_D \tag{10-34}$$

其中，μ_0 是有效漂移迁移率。因此，施主和缺陷态的密度变化均反映在电导率中。

Si 的不同键态与掺杂物原子之间形成平衡，原子配位数可以是 3 也可以是 4。8 - N 定则表明(见 10.1.3 节)，最低能态为 Si_4^0 和 P_3^0。P_4 和 Si_3 的生成能很大，以致两者的浓度都不会大。然而，当两种状态都存在时，从施主释放出的电子就会被悬挂键俘获，释放出相当大的能量，促进它们的形成。磷施主被缺陷补偿的情况可用化学反应式描述：

$$P_3^0 + Si_4^0 \leftrightarrow P_4^+ + Si_3^- \tag{10-35}$$

掺杂 a-Si：H 的平衡态可采用质量作用定律计算，有

$$N_{P_4} N_{Si_3} = K N_0 N_{Si_3}$$

$$K = \exp[-(U_P + U_D)/kT] \tag{10-36}$$

其中，不同的 N 代表各自的浓度，N_0 是四价 Si 位的浓度，K 是反应常数。U_P 和 U_D 分别是施主生成能和缺陷生成能。为简单起见，假设生成能为单一值；下一节中计入两个生成能分布，更适合于无序材料。

当掺杂效率相当低，$N_{P_4} \ll N_{P_3}$，为满足电中性条件，N_{P_3}等于 N_{Si_3}(10-36)式变为

$$N_{P_4} = N_{Si_3} = (N_0 N_P)^{1/2} \exp[-(U_P + U_D)/2kT] \tag{10-37}$$

此式预示了缺陷产生的平方根规律，这在图 10-12 的数据中已观测到。热力学也预示掺杂效率是与温度有关的，并解释了淬火后被冻结的高亚稳直流电导率(Street 等，1988a)。缺陷平衡在未掺杂 a-Si：H 中也会产生。没有掺杂物时，这模型预示缺陷密度与温度有关：

$$N_{D0} = N_0 \exp(-U_{D0}/kT) \tag{10-38}$$

正如图 10-21 中所看到的，缺陷密度随温度升高而增加。然而此温度依赖关系，只有约 0.2eV 的激活能和一小的 N_0，而刚才描述的掺杂模型预示的生成能要大得多(Street 等，1988a)。这种差异来源于生成能的分布，为了获得正确的缺陷密度，必须计入生成能分布，这将在下一节讨论。

· p. 525 ·

这种缺陷反应也为 10.4.6 节中描述的所有其它亚稳现象提供了一种通用解释。带电缺陷和掺杂物的生成能与费米能 E_F 的位置有关：

$$\text{缺陷：}\quad U_D = U_{D0} - (E_F - E_D) \tag{10-39}$$

$$\text{掺杂物：}\quad U_P = U_{P0} - (E_P - E_F) \tag{10-40}$$

U_{D0}和 U_{P0}是中性态的生成能，E_D和 E_P 是相应的禁态能。(10-39)式和(10-40)式中的第二项是一个电子从费米能级跃迁到缺陷或从施主能级跃迁到费米能级对生成能的贡献。带负电荷的缺陷密度由玻尔兹曼方程给出(Shockley 和 Mott，1960)：

$$N_{D^-} = N_0 \exp[-U_{D0}/kT] \cdot \exp[(E_F - E_D)/kT]$$

$$= N_{D0} \exp[(E_F - E_D)/kT] \tag{10-41}$$

对于带正电荷缺陷和施主也有类似方程。(10-41)式假定:在掺杂 a-Si:H 和未掺杂 a-Si:H中,缺陷有相同的生成能,且掺杂与否均有相同的禁态能级。因此,缺陷密度是费米能位置的函数,(10-41)式表示了电子特性与成键结构之间的相互作用。当 E_F 从悬挂键禁态能处移开时,(10-41)式中的平衡缺陷密度指数增加。

因此,掺杂会增加缺陷密度,和其它使费米能级从禁带中央离开的方式如光照或电压偏置一样。掺杂效率受掺杂限制,但又会由于补偿而增强。所有这些影响都可以在 a-Si:H 中看到。

10.4.4 弱键模型

无定形材料如 a-Si:H 的无规则网络表明格点与格点之间的生成能各不相同。平衡的完整计算必须计入此生成能分布以及缺陷能级的无序展宽。(10-38)式的一般形式为

$$N_D = \int = \frac{N_0(U_D)\exp(-U_D/kT)}{1+\exp(-U_D/kT)}dU_0 \tag{10-42}$$

其中,$N_0(U_D)$是生成能的分布函数。

生成能分布的计算,采用了弱键模型(Stutzmann,1987;Smith 和 Wagner,1987)。图 10-22a 给出了一个弱 Si-Si 键和一对悬挂键的模型。当弱键转变为中性悬挂键时,电子能量由价带中的成键态电子能量增加到禁带中非键态电子能量。中性缺陷的生成能为

$$U_{D0} = E_D - E_{WB} + [\sum_{V\neq WB}(E_V' - E_V) + \Delta E_{ion}] \tag{10-43}$$

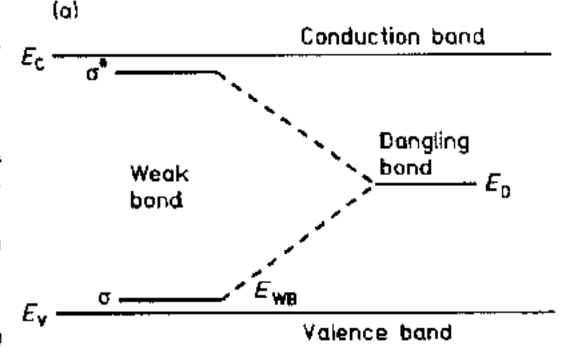
E_D 和 E_{WB}分别是电子的禁带能和与弱键有关的价带尾的禁带能,E_V 和 E_V'是键断裂前后的价带电子能,总和代表除了来自断裂的弱键之外的所有价带态的能量变化。ΔE_{ion} 是有和没有缺陷时结构的离子核相互作用引起的能量的变化。弱键模型假定(10-43)式方括号中这一项很小,因此有

$$U_{D0} \approx E_D - E_{WB} \tag{10-44}$$

· p.526 ·

由此,缺陷生成能分布就能用价带尾的态密度来表示。大多数态具有高的生成能,但是,仍有一部分指数减少的态具有较低的生成能。在平衡中,实际上所有带尾态远离价带,更甚于 E_D 至缺陷态的距离,只有在 E_D 和迁移率边之间与温度依赖很小一部分的态变成缺陷态。弱键模型非常有用,因为可以计算生成能分布,只要已知价带和缺陷态密度分布即可。

缺陷密度计算需要知道缺陷产生的具



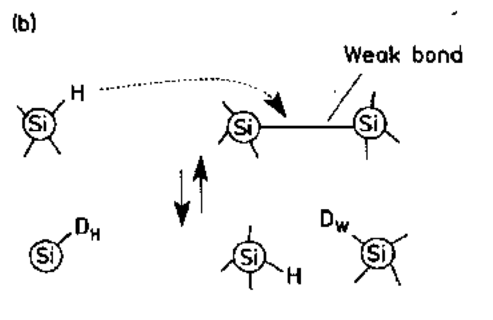


图 10-22 (a)一个弱 Si-Si 键转变成一个悬挂键的能级图;(b)一个氢原子从一个 Si-H 键中释放出来,将一个弱键断裂的以氢作为媒介的弱键模型,有两个缺陷(D_H 和 D_W)(Street 和 Winer,1989)

体物理模型。悬挂键缺陷是 Si 键断裂形成的，已有几个具体模型提出来(Smith 和 Wagner,1987;Street 和 Winer,1989;Zafar 和 Schiff,1989)。我们对由于氢的运动而使键断裂的模型进行了分析，图 10-22b 给出了氢从一个 Si-H 键中释放出来，将一个Si-Si键断裂从而得到两个缺陷的过程。平衡中氢参与的实验现象将在后面部分讨论。图 10-22(b)的氢介入的弱键模型可用缺陷反应表示

$$\text{Si-H} + (\text{弱键}) \leftrightarrow D_{\text{H}} + D_{\text{W}} \tag{10-45}$$

两个缺陷可能在电学上相同，但是对熵的贡献却不同。应用质量作用定律，并计入生成能分布，缺陷密度的解为(Street 和 Winer,1989)：

$$N_{\text{D}} = 2N_{\text{H}}N_{\text{V0}}\exp(-E_{\text{D}}/kT_{\text{V}}) \cdot \int \frac{\exp(U_{\text{D0}}/kT_{\text{V}})}{N_{\text{H}} + N_{\text{D}}\exp(2U_{\text{D0}}/kT)}\mathrm{d}U_{\text{D0}} \tag{10-46}$$

其中，T_{V} 是指数价带尾的斜率。N_{V0}是相对于假定 E_{D} 能量标度为零处时的带尾态密度。(10-46)式的数值积分与图 10-21 的数据符合得很好，带尾和缺陷参数也与已知的电特性相一致。N_{D} 与温度的细微依赖关系直接来自生成能分布(Street 和 Winer,1989)。

• p. 527 •

弱键模型同时也解释了缺陷密度随着等离子体反应器中的生长条件变化而变化。在更加无序的材料中，价带尾更宽(即大于 T_{V})，根据(10-46)式，N_{D} 增加。缺陷密度可方便地由下式表示：

$$N_{\text{D}} = \xi(T, T_{\text{V}}, N_{\text{H}})N_{\text{V0}}kT \cdot \exp[-E_{\text{D}}/kT_{\text{V}}] \tag{10-47}$$

其中，$\xi(T, T_{\text{V}}, T_{\text{H}})$表示区别于每个具体缺陷产生模型的熵因子，但它是一个缓慢变化的函数。平衡缺陷密度主要通过指数因子受 T_{V} 和 E_{D} 影响。例如，将 T_{V} 从 500K 升高到 1000K，缺陷密度增加约 100 倍。

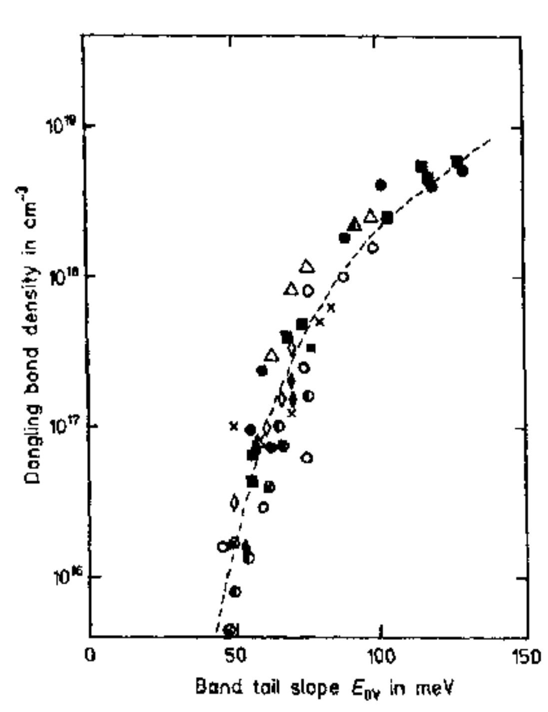


图 10-23 不同条件下淀积的未掺杂 a-Si：H 的 Urbach 吸收边的斜率与缺陷密度的关系(Stutzmann,1989)

缺陷密度对带尾斜率的敏感性解释了淀积条件和退火对缺陷密度有大的变化。图 10-23 给出了用不同方法和在不同淀积条件下淀积的掺杂 a-Si：H 和未掺杂 a-Si：H 价带尾斜率与缺陷密度之间的相关性。图中的数据表明，高的缺陷密度与宽带尾的斜率相关，这可用平衡模型解释。在低淀积温度下，带尾更宽，因此(10-47)式预示了更高的缺陷密度。当低淀积温度材料退火后，缺陷密度会降低，带尾斜率也相应减小。类似地，在淀积温度远远超过 300℃时，Urbach 尾的斜率和缺陷密度均增加，同时，薄膜中的氢浓度也更低。a-Si：H 合金中，E_{D} 和 T_{V} 都会发生改变，这可能是因为这些材料中的缺陷密度不同，所以在低禁带 a-SiGe:H 合

金中，缺陷密度很大，据估计这是由于 E_D 值下降，同时禁带变窄的缘故。在禁带宽度大的合金中，如 a-SiC:H 中，因 E_D 更大，估计会引起 N_D 的减小，但缺陷密度再一次比 a-Si：H 中的大，可能是被一更大的 T_V 所补偿。显然，目前还不能完全解释清楚，为什么在所有已经研究的合金中，a-Si：H 具有最低的缺陷密度。

10.4.4.1 禁带态分布

• p.528 •

以上所描述的理论只考虑了在禁带中只有一个单一能级的缺陷。我们知道未掺杂 a-Si：H中的中性缺陷分布在近似高斯带的 0.1eV 的宽度之内。BarYam 和 Joannopoulos 等(1986)首先指出，为使展宽的缺陷带的自由能最低，缺陷禁带态能级会发生位移。原因是禁带态能包含在(10-44)式的缺陷生成能中。因此，处于禁带中更低能量的态，将有更低的生成能，从而有更高的平衡密度。这是缺陷库概念的基础，其中，有一个可以形成缺陷的有效的能态分布，是根据能量最低原理选择的。

这种禁带态能量依赖关系的有趣现象是，缺陷电荷态的不同，其缺陷态分布也不同。正电缺陷的生成能不受禁带态能量的影响，因为缺陷未被占有。另一方面，负电缺陷包含两个电子，禁带态能量达到两倍。对一个可能的缺陷态能量的高斯分布，存在一个缺陷带转移到低能级能量变化 ΔE。ΔE 为(Street 和 Winers，1989)

$$\Delta E = \frac{\sigma^2}{kT_V} \tag{10-48}$$

这是对缺陷中的每一个电子而言。其中，σ 是高斯分布的宽度。缺陷带宽的测量值虽然不精确，但在 0.2—0.3eV 的能量范围内，相应于 $\sigma \approx 0.1\text{eV}$。因此当 $kT_V \approx 45\text{meV}$ 时，预计峰值漂移大约为 0.2eV。这种随着掺杂缺陷能发生变化的现象解释了测量的缺陷能之间的一些差异。平衡过程具有将禁带态从费米能级附近移开的作用。不管是高于 E_F 的未占有态，还是低于 E_F 的占有态，在能量方面都优先于 E_F 处的部分占有态。缺陷能级的位置随掺杂而移动，图 10-14 给出了说明。

10.4.5 缺陷反应动力学

化学成键变化达到平衡所需的时间跟温度有关。在室温下时间常数很长是亚稳定现象造成的，因为结构被冻结造成。利用电子占据浅态的浓度 n_{B1} 的时间依赖关系，在图 10-24 中给出了一个 n 型 a-Si：H 在 210℃ 快速淬火后趋向平衡的缓慢弛豫的例子。n_{B1} 缓慢衰变成一稳定的态平衡，在室温下衰变时间要一年多时间。但在 125℃ 下只要几分钟。温度与弛豫时间 τ 的关系如图 10-25 表示，并且有一个约 1eV 的激活能，可测量键重新排列的能量势垒。p 型 a-Si：H 的弛豫比 n 型 a-Si：H 的弛豫快，且激活能稍低一些。在未掺杂 a-Si：H 中，有类似的弛豫产生，且激活能更大，弛豫时间更长(Street 和 Winer，1989)，(10-30)式和(10-31)式将弛豫时间与平衡温度联系了起来。

• p.529 •

10.4.5.1 张力指数衰减

弛豫动力学服从张力指数关系：



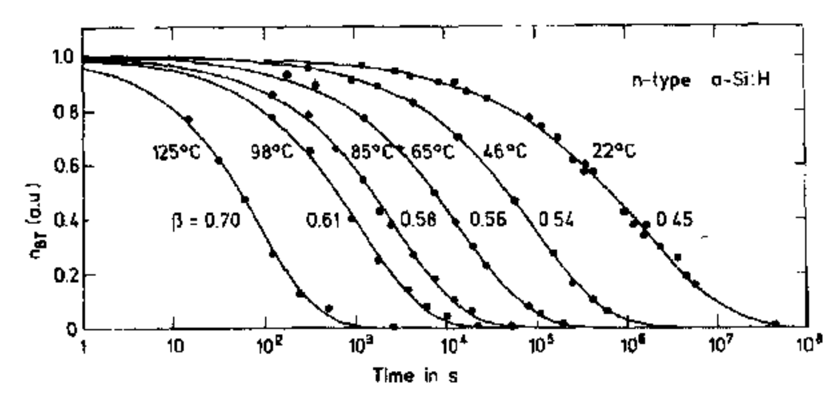


图 10-24 按标准形式绘制的带尾载流子密度的弛豫与时间的相关图。实线符合以参数为 β 的张力指数关系(Kakalios 等,1987)

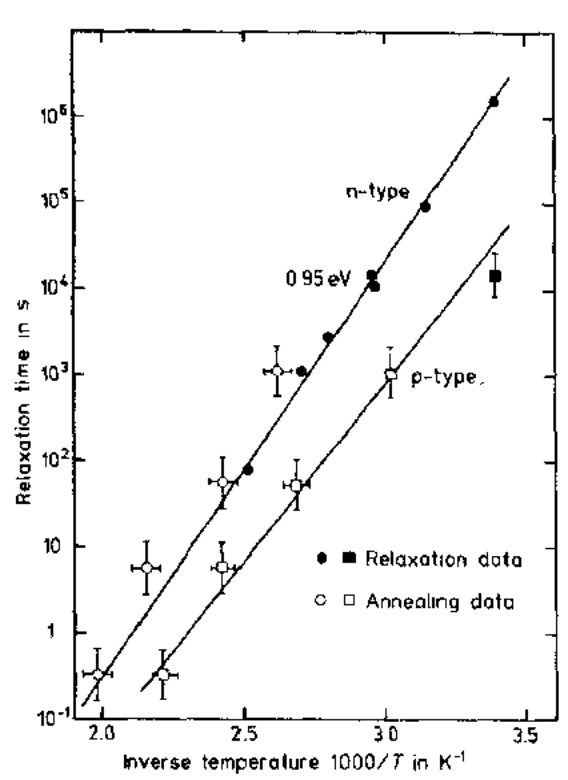


图 10-25 n 型和 p 型 a-Si：H 缓慢弛豫的时间与温度的关系(Street 等,1988a)

$$\Delta n_{BT} = n_0 \exp[-(t/\tau)^{\beta}] \quad (10\text{-}49)$$

$0<\beta<1$(Kakalios 等,1987)。这种衰减也描述了各类无序材料的平衡,尤其是正常玻璃的结构弛豫。张力指数是由于结构无序化引起的,这种无序结构改变时其激活势垒不是单一值,而是一个分布范围。然而,弛豫的数学表达很复杂,还未完全解决,可由一简单的速率常数为 $k(t)$ 的速率方程式来表达

$$dn/dt = -k(t)n \quad (10\text{-}50)$$

$k(t)$ 与时间有关,这反映了结构弛豫发生在一个本身与时间有关的系统中。若 k 与时间的关系为

$$k(t) = k_0 t^{\beta-1} \quad (10\text{-}51)$$

那么,对(10-50)式积分就可得到张力指数表达式

$$n(t) = n_0 \exp[-(t/\tau)^{\beta}] \quad (10\text{-}52)$$

利用图 10-24 中的弛豫数据对与温度有关的参数 β 进行测量发现,β 遵从下式:

$$\beta = T/T_E \qquad T_E \cong 600\text{K} \quad (10\text{-}53)$$

达到平衡的速率由硅、氢或者掺杂剂的运动决定,它们的运动引起结构弛豫。(10-51)式表明,原子运动与时间有指数的依赖关系。我们知道氢在 a-Si：H 中极易扩散,这可以从下面这个事实明显看到:在低温度下(400~500℃),氢从 a-Si：H 中演化而来,另一方面,硅网络坚硬稳固,硅和掺杂物有一个低得多的扩散率。因此,氢的运动是弛豫机制中显而易见的参与者,它使机制达到热平衡。接下来的章节指出,a-Si：H 内氢的扩散特性定量地说明了弛豫率和张力指数衰减。

10.4.5.2 氢扩散

图 10-26 中给出的是热激活的氢扩散系数，即

$$D_H = D_0 \exp(-E_{HD}/kT) \tag{10-54}$$

其中，能量 E_{HD} 约为 1.5eV，前因子 D_0 约为 $10^{-2}cm^2s^{-1}$。扩散也与掺杂有相当强的依赖关系，正如在 p 型、n 型和补偿型材料中的数据所表明的那样。p 型材料 D_H 的变化最大，在 250℃时，p 型材料的 D_H 增大 10^3 倍。n 型材料中 D_H 的增长要少一些，而补偿型 a-Si：H 和未掺杂的 a-Si：H 中的扩散率相似，补偿材料中的低扩散说明本质上掺杂的影响是在电学方面而非结构方面。扩散激活能与结构弛豫能相似，并且掺杂趋势反映了掺杂与达到平衡速率的依赖关系(比较图 10-25 和图 10-26)。

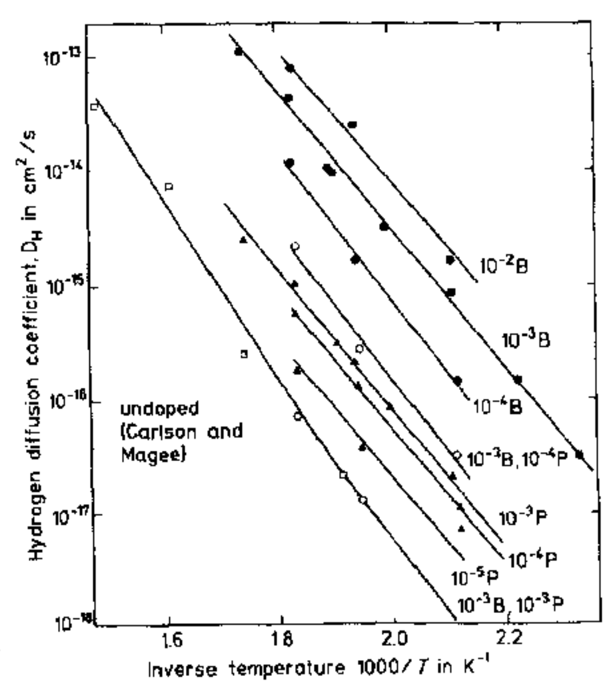


图 10-26 不同程度掺杂的氢的扩散系数与温度的关系(Street 等，1987b)(包括 Carlson 和 Magee(1978)的数据)

热激活扩散可用俘获过程来解释。在这些温度下，硅没有显著的扩散，以致当一个 Si-H 键断裂，在一新位置形成键时就产生了氢扩散。氢的俘获是通过与硅悬挂键键合和可动氢在两个能量更高的填隙位间移动所致。高度畸变的 Si-Si 键也是氢的陷阱。它通过图 10-22 所示的反应，可使弱键断裂。填隙是晶体硅中的 Si-Si 键中心位，与 a-Si：H 中大致相同(Johnson 等，1986)。对于此模型，氢扩散系数可用下式给出：

$$D_H = a_0^2 \omega_0 \exp(-E_{HD}/kT) \tag{10-55}$$

其中，$\omega_0 \sim 10^{13}s^{-1}$是从俘获位激发出来的逃逸频率，$a_0$ 是两格点间的距离，E_{HD}是从一个 Si-H 键中释放出氢的能量。$10^{-2}cm^2s^{-1}$的扩散前因子来自于一个约为 3Å 的跳跃距离。然而，很难解释此前因子，因为除悬挂键之外，还有其它氢陷阱，并且测量受到依赖于时间的扩散的影响。

• p.531 •

氢扩散系数并非常数，而是随着时间增加而减小(Street 等，1987b)。图 10-27 中的数据表明氢扩散系数在 p 型 a-Si：H 中以 $t^{\beta-1}$形式下降。在 200℃的测量温度下，$\beta \approx 0.8$。这种时间相关性与由无序引起的陷阱分布有关，其影响类似于指数带尾的电子和空穴的弥散输运。氢扩散与时间的关系具有(10-51)式的形式，并且说明是张力指数衰减的温度依赖关系，因为扩散弥散参数缘故与弛豫的测量值一致。这些结果表明，在成

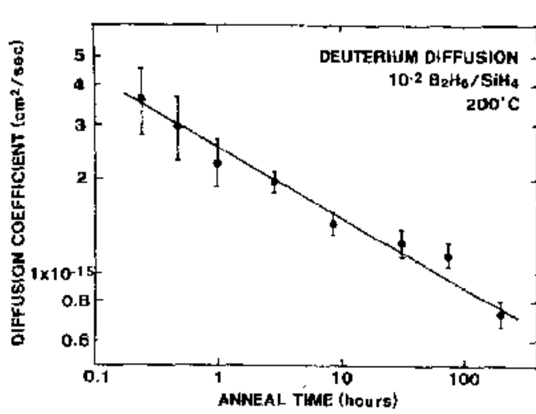


图 10-27 p 型 a-Si：H 的氢扩散系数随时间下降的关系图(Street 等，1987b)

键平衡过程中，氢的运动速率是受到限制的。氢通过断键和成键可改变硅或杂质原子的配位情况，从而引起缺陷和掺杂物的产生和湮灭。

10.4.6 亚稳定性

a-Si：H 的应用在某些方面受到严重限制，当受应力时，电特性有可逆的亚稳变化的现象。这些变化是由于光照，电压偏置或电流引起的，通过退火到 150—200℃，这些变化又回复。研究最为广泛的亚稳定性是长时间光照后产生的缺陷，称为 Staebler-Wronski 效应（Staebler 和 Wronski，1977）。另外，在 p-i-p 结构中，受空间电荷限制的电流会产生缺陷（Kruhler 等，1984），而且对薄膜晶体管 I—V 特性的研究发现，由于 a-Si：H 层中的缺陷使阈值漂移。这种缺陷是由于界面处的电子积累引起的（Jackson 和 Kakalios，1989）。所有的亚稳变化的共同点是退火是热激活的，能量约为 1eV，因此未掺杂 a-Si：H 的退火在 200℃时需要几分钟，在 150℃时需要几个小时，而在室温下则需无限长时间。

• p. 532 •

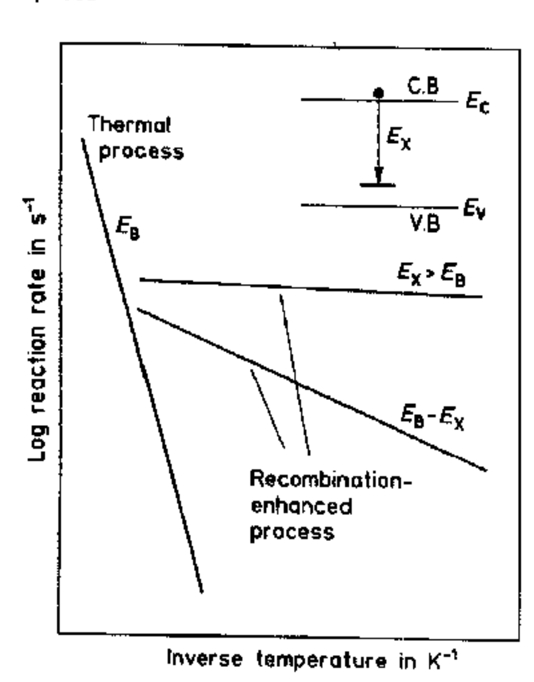


图 10-28 复合增强的缺陷产生过程的反应率与预期温度的关系图（Kimerling，1978）

外界激发可能改变缺陷反应的反应速率和平衡态。图 10-28 给出不同情况下反应速率与预期的温度之间的关系。纯热缺陷产生过程的激活能是 E_B，在 a-Si：H 中约为 1eV，这与氢扩散相关。外界激发可提供一个非热源能量来克服势垒，过剩载流子的非辐射复合就是一个例子。复合增强的反应速率具有一较低的激活能，$E_B - E_X$，其中 E_X 是复合提供的能量（Kimerling，1978）。当 E_X 大于或等于 E_B 时，反应速率是无热的；但当 E_X 较小时，其反应速率是热激活的。

因为外界激发驱使缺陷反应远离初始平衡状态，有缺陷或掺杂物产生。因此，根据（10-39）式，带电缺陷的生成能及其平衡密度与费米能级的位置有关。从而，平衡缺陷密度为

$$N_{DB} = N_{DB0}\exp(\Delta E_F/kT) \quad (10\text{-}56)$$

其中，ΔE_F 是费米能级的变化，N_{DB0}是相应于费米能级未发生位移的中性缺陷密度。任何引起费米能级位移的外部应力都会干扰状态平衡，并且往往会改变缺陷密度。下面讨论的亚稳定性例子概括了大多数通过外部影响使费米能级或准费米能级位移的可能方式。其它方式包括体掺杂（10.4.3 节）和氧化（10.2.4.2 节）。

10.4.6.1 光照下产生缺陷

a-Si：H 亚稳定性研究中最广泛采用的例子是长时间光照下而产生缺陷。缺陷是硅悬挂键，已被 ESR 和其它缺陷光谱技术所证实。图 10-29 表明，缺陷密度随时间按 $t^{1/3}$的规律增加（Stutzman 等，1985）。一个小时的太阳光照射后，缺陷密度从 10^{16}cm^{-3}增加到

$10^{17}cm^{-3}$。虽然图 10-29 表明,室温下 2—3 小时强光照后,并没有饱和讯号,但是在更高光强或者长时间照射下却出现了一稳定态(Park 等,1990)。缺陷产生来源于电子和空穴的非辐射复合,它释放出足够的能量使键重新排列。因为有其它作为复合中心的缺陷存在,抑制激发载流子的密度,所以出现亚线性缺陷产生动力学过程,过剩缺陷是亚稳态的,通过 150℃以上的退火可消除,因此缺陷产生过程是一个可逆过程。

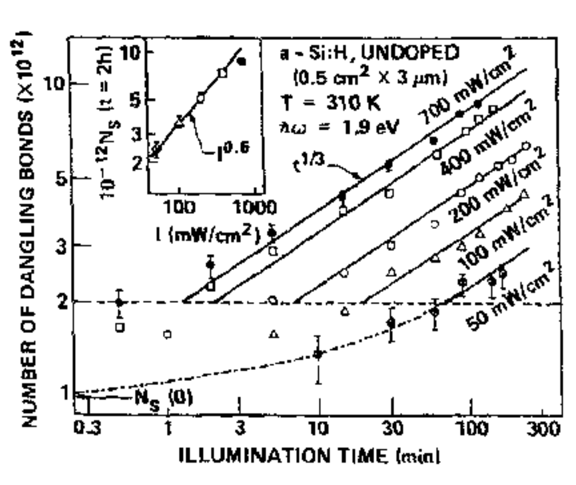


图 10-29 不同光照强度下未掺杂 a-Si:H 中的缺陷密度随时间增加的示意图。各条线表示符合(时间)$^{1/3}$关系。固定光照时间下的光照强度的依赖关系示于插图(Stutzmann 等,1985)

• p. 533 •

缺陷是通过光激发的载流子复合产生的,而不是通过光吸收产生的。实验证实,缺陷也可在无光照情况下的电荷注入产生,并且通过样品两端的反向偏压消除样品中的过剩载流子,可以抑制光照产生的缺陷(Swartz,1984)。缺陷产生率几乎与温度无关,这表明克服势垒所需的能量由复合提供。缺陷产生动力学可用复合模型来解释,假设缺陷产生是由非辐射的带与带间电子和空穴的复合引起的。复合释放约 1.5eV 的能量,使一弱键断裂,产生一个缺陷。根据图 10-18 的结构配位模式,复合能完全克服了势垒能 E_B。Stutzmen 等(1985)提出了下面的模型解释缺陷产生。产生率与带间复合率成正比,即

$$dN_D/dt = c_d np \tag{10-57}$$

其中,c_d 是描述产生几率的常数,n 和 p 是电子和空穴浓度。缺陷产生过程代表仅仅一小部分的复合,大多数复合产生的缺陷在悬挂键缺陷处被俘获了。复合过程非常复杂,但是当所提供的光照强度 G 足够高时,导带和价带边的载流子浓度 n 和 p 几乎相等:

$$n = p = G/AN_D \tag{10-58}$$

其中,A 是平均复合常数。测量载流子浓度 n 的光导率实验证实了 G 与 N_D 的依赖关系,虽然在低缺陷密度下与单分子衰减有些偏差。

联合(12-57)式和(10-55)式,并且积分,可得出缺陷密度与时间的关系:

$$N_D^3(t) - N_D^3(0) = 3c_d G^2 t/A^2 \tag{10-59}$$

其中,$N_D(0)$是初始平衡密度。足够长的光照使 $N_D(t) > 2N_D(0)$,则(10-59)式近似于

$$N_D(t) = (3c_d/A^2)^{\frac{1}{3}} G^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{3}} \tag{10-60}$$

强度和时间依赖关系和实验结果非常吻合。

• p. 534 •

图 10-30 给出了光照增强缺陷的退火动力学曲线。在 130℃时需要好几小时退火才能彻底去除缺陷,而在 200℃时,只需几分钟。其弛豫过程是非指数的,并且在衰减的最初阶段的测量结果采用了时间常数的分布进行分析(Stutzmen 等,1986),弛豫集中在宽度约为 0.2eV 的 1eV 处。后来发现衰减过程符合张力指数。衰减参数——弥散系数 β,依赖于温度的衰减时间 τ,均和热弛豫得到的数据相似,并与引起化学反应以氢扩散为媒介的

机理一致。因此，退火是一个向平衡态弛豫降低缺陷密度的过程。

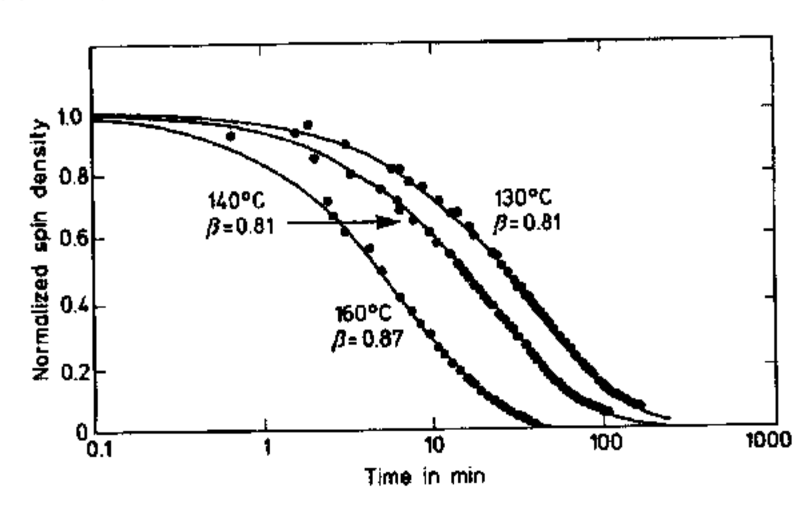


图 10-30　不同热处理温度下，正常光照引起的缺陷密度的衰减情况，显示了张力指数的趋势(Jackson 和 Kakalios，1989)

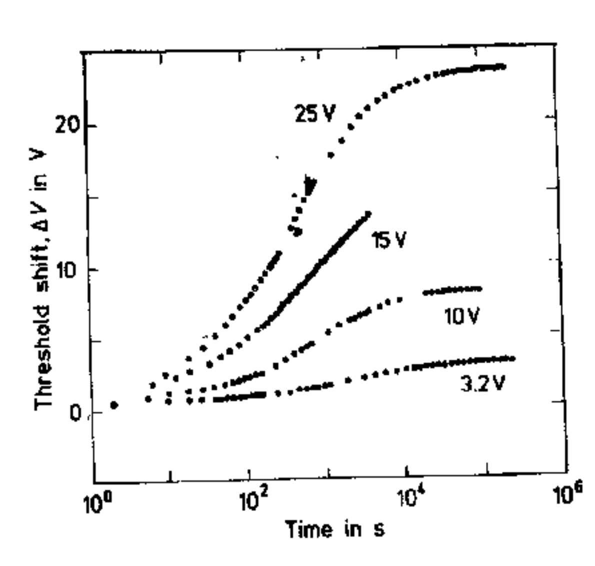


图 10-31　加偏压，介电层界面附近产生的缺陷密度与时间的相关性。所测的阈值电压偏移值 ΔV 正比于缺陷密度(Jackson 和 Kakalios，1989)

10.4.6.2　在外加偏压和电流下产生缺陷

当在未掺杂 a-Si：H 中引入过量空间电荷时，同样会产生缺陷，可以通过加偏压使电子在 a-Si：H 与介质层界面积累而实现。图 10-31 给出了结电容的阈值电压变化与时间的关系，它与引入的缺陷密度成正比。在这里，在长时间作用下会产生 10^{18} cm^{-3}的缺陷。在 360K 到 420K 之间，产生速率增加 100 倍，缺陷产生率是热激活的。缺陷产生动力学遵循张力指数时间关系，一些参数与 10.4.5.1 中讨论的平衡动力学中的参数相类似。缺陷产生率在室温下较低，具有约 1eV 热激活能，而且在 150℃时，时间常数只有几分钟。

P^+-P-P^-结构中的空间电荷限制电流也会导致亚稳缺陷密度的增加(Kruhler 等，1984)，这种增加的缺陷是由 I-V 特性中电流的下降推断出来的，和其它亚稳态变化一样，通过约 150℃的退火，结果是可逆的。两类实验都表明产生缺陷并不需要电子-空穴复合，因为实际上这些例子中都不存在少数载流子。因此形成缺陷所需的能量必定来自一种载流子。

10.5 结　论

• p. 535 •

在过去的 20 年中，对氢化无定形硅已经有了很多的了解。它的许多令人感兴趣的特性是来自无序的原子结构，并以不同的方式对材料产生影响。例如键长和键角固有的变化无序产生带尾，载流子强散射和定域化。接着就有 a-Si：H 的输运特性，包括热激活电导和弥散的载流子迁移率。无序网络结构也允许成键结构，而在晶体材料中是不可能的。配位缺陷，即单一原子有不同的配位情况，是无定形半导体的基本的点缺陷，其中悬挂键是主要例子。晶体材料的基本缺陷是空位和填隙原子，不产生孤立的悬挂键，因为主要受长程有序的约束。缺陷反应和亚稳定性是 a-Si：H 中的普通现象。各种类型的电子激发使结构发生变化，在室温是亚稳定性的，经过 100℃ —150℃ 以上的退火可以消除。无序网络的化学键可以完全解释这一现象，即当一个多余电子占据定域态时，此无序网络允许原子配位发生变化。因而平衡缺陷及掺杂剂浓度都随电子分布及费米能级位置而定。由于在中等温度下的扩散特性，氢对亚稳定性起着主要的作用。平衡温度附近的缓慢弛豫遵循一张力指数时间依赖关系，这一点与许多无序系统相同。

10.6 参 考 文 献

Abarhams, E., Anderson, P. W., Licciardello, D. C., Ramakrishman, T. V. (1979), *Phys. Rev. Lett. 42*, 673.

Allen, D. C., Joannopoulos, J. D. (1984). in: *The Physics of Hydrogenated Amotphous Silicon II*: Jpannopoulos, J. D., Lucovsky, G. (Eds.). Heidelberg: Springer Verlag.

Aljishi, S., Shu Jin, Ley, L., Wagner, S. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 629.

Anderson, P. W. (1958), *Phys. Rev. 109*, 1492.

Bar-Yam, Y., Joannopoulos, J. D. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 2203.

Berner, H., Munz, P., Bucher, E., Kessler, F., Paasche, S. M. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 97 & 98*, 847.

Beyer, W., Overhof, H. (1984), *Semiconductors and Semimetals, 21 C*. Orlando: Academic Press, Chap. 8.

Carlson, D. E., Magee, C. W. (1978), *Appl. Phys. Lett. 33*, 81.

Carlson, D. E., Wronski, C. R. (1976), *Appl. Phys. Lett. 28*, 671.

Ching, W. Y., Lam, D. J., Lin, C. C. (1980), *Phys. Rev. B 21*, 2378.

Chittick, R. C., Alexander, J. H., Sterling, H. F. (1969), *J. Electrochemical Soc. 116*, 77.

Cutler, M., Mott, N. F. (1969), *Phys. Rev. 181*, 1336.

Dersch, H., Stuke, J., Beichler, J. (1980), *Appl. Phys. Lett. 38*, 456.

Emin, D. (1977), *Proc. 7th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors*: Spear, W. E. (Ed.). Edinburgh: CICL, 249.

Etherington, G., Wright, A. C., Wenzel, J. T., Dove, J. C., Clarke, J. H., Sinclair, R. N. (1984), *J. Non-Cryst. Solids 48*, 265.

Fedders, P. A., Carlssen. A. E. (1989), *Phys. Rev. B*, in press.

Friedman, L. (1971), *J. Non-Cryst. Solids 6*, 329.

Gallagher, A. (1986). *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 70*, 3.

Hannay, N. B. (1967), *Solid State Chemistry*. New Jersey: Prentice Hall.

Hattori, K., Mori, T., Okamoto, H., Hamakawa, Y. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 825.

Jackson, W. B. (1982), *Solid State Commun. 44*, 477.

Jackson, W. B., Kakalios, J. (1989), *in*: *Amorphous Silicon and Related Materials Vol 1*: Frizsche H. (Ed.). Singapore: World Scientific, 247.

Jackson, W. B., Biegelsen, D. K., Nemanich, R. J., Knights, J. C. (1983), *Appl. Phys. Lett. 42*, 105.

Jackson, W. B., Tsai, C. C., Thompson, R. (1990), *Phys. Rev. Lett.*, in press.

Johnson, N. M., Herring, C., Chadi, D. J. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 769.

Kakalios, J., Fritzsche, H. (1984), *Phys. Rev. Lett. 53*, 1602.

Kakalios, J., Street, R. A., Jackson, W. B. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 1037.

Kimerling, L. (1978), *Solid State Electronics 21*, 1391.

Knights, J. C., Lucovsky, G. (1980), *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 21*, 211.

Knights, J. C., Lujan, R. A. (1979), *Appl. Phys. Lett. 35*, 244.

Kocka, J., Vanacek, M., Schauer, F. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 97 & 98*, 715.

Kruangam, D., Deguchi, M., Hattori, Y., Toyama, T., Okamoto, H., Hamakawa, Y. (1987), *Proc. MRS Symp. 95*, 609.

Kruhler, W., Pfleiderer, H., Plattner, R., Stetter, W. (1984), *AIP Conf. Proc. 120*, 311.

Lang, D. V., Cohen, J. D., Harbison, J. P. (1982), *Phys. Rev. B 25*, 5285.

LeComber, P. G., Jones, D. I., Spear, W. E. (1977), *Philos. Mag. 35*, 1173.

LeComber, P. G., Spear, W. E., Ghaith, A. (1979), *Electronics Letters 15*, 179.

Ley, L., Richter, H., Karcher, R., Johnson, R. L., Reichardt, J. (1981), *J. Phys. (Paris) C 4*, 753.

Marshall, J. M., Street, R. A., Thompson, M. J. (1986), *Philos. Mag. 54*, 51.

Meyer, W. von, Neldel, H. (1937), *Z. Tech. Phys. 12*, 588.

Miki, H., Kawamoto, S., Horikawa, T., Maejima, H., Sakamoto, H., Hayama, M., Onishi, Y. (1987), *MRS Symp. Proc. 95*. Boston: Materials Research Society, 431.

Miyazaki, S., Ihara, Y., Hirose, M. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 125.

Mott, N. F. (1968), *J. Non-Cryst. Solids 1*, 1.

Mott, N. F. (1969), *Philos. Mag. 19*, 835.

Mott, N. F., Davis, E. A. (1979), *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford: Oxford University Press.

Mott, N. F., Kaveh, M. (1985), *Adv. Phys. 34*, 329.

Nebel, C. E., Bauer, G. H., Gorn, M., Lechner, P. (1989), *Proc. European Photovoltaic Conf.*, to be published.

Okushi, H., Tokumaru, Y., Yamasaki, S., Oheda, H., Tanaka, K. (1982), *Phys. Rev. B 25*, 4313.

Orenstein, J., Kastner, M. (1981), *Phys. Rev. Lett. 46*, 1421.

Pantelides, S. T. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 2979.

Park, H. R., Liu, J. Z., Wagner, S. (1990), *Appl. Phys. Lett.*, in press.

Polk, D. E. (1971), *J. Non-Cryst. Solids 5*, 365.

Santos, P., Hundhausen, M., Ley, L. (1986), *Phys. Rev. B 33*, 1516.

Scher, H., Montroll, E. W. (1975), *Phys. Rev. B 12*, 2455.

Schulke, W. (1981), *Philos. Mag. B 43*, 451.

Shockley, W., Moll, J. L. (1960), *Phys. Rev. 119*, 1480.

Smith, Z. E., Wagner, S. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 688.

Spear, W. E., LeComber, P. G. (1975), *Solid State*

Commun. *17*, 1193.
Staebler, D. L., Wronski, C. R. (1977), *Appl. Phys. Lett.* *31*, 292.
Street, R. A. (1982), *Phys. Rev. Lett.* *49*, 1187.
Street, R. A. (1987), *Proc. SPIE Symp.* *763*, 10.
Street, R. A., Biegelsen, D. K. (1982), *Solid State Comm.* *44*, 501.
Street, R. A., Winer, K. (1989), *Phys. Rev. B* *40*, 6263.
Street, R. A., Biegelsen, D. K., Jackson, W. B., Johnson, N. M., Stutzmann, M. (1985 a), *Philos. Mag. B* *52*, 235.
Street, R. A., Thompson, M. J., Johnson, N. M. (1985 b), *Philos. Mag. B* *51*, 1.
Street, R. A., Kakalios, J., Tsai, C. C., Hayes, T. M. (1987 a), *Phys. Rev. B* *35*, 1316.
Street, R. A., Tsai, C. C., Kakalios, J., Jackson, W. B. (1987 b), *Philos. Mag. B* *56*, 305.
Street, R. A., Hack, M., Jackson, W. B. (1988 a), *Phys. Rev. B* *37*, 4209.
Street, R. A., Kakalios, J., Hack, M. (1988 b), *Phys. Rev. B* *38*, 5603.
Stutzmann, M. (1987), *Philos. Mag. B* *56*, 63.
Stutzmann, M. (1989), *Philos. Mag. B* *60*, 531.
Stutzmann, M., Street, R. A. (1985), *Phys. Rev. Lett.* *54*, 1836.
Stutzmann, M., Jackson, W. B., Tsai, C. C. (1985), *Phys. Rev. B* *32*, 23.
Stutzmann, M., Jackson, W. B., Tsai, C. C. (1986), *Phys. Rev. B* *34*, 63.
Stutzmann, M., Biegelsen, D. K., Street, R. A. (1987), *Phys. Rev. B* *35*, 5666.
Stutzmann, M., Street, R. A., Tsai, C. C., Boyce, J. B., Ready, S. E. (1989), *J. Appl. Phys.* *66*, 569.
Swartz, G. A. (1984), *Appl. Phys. Lett.* *44*, 697.
Tanaka, K., Matsuda, A. (1987), *Mater. Sci. Reports* *3*, 142.
Tanielian, M. (1982), *Philos. Mag. B* *45*, 435.
Thompson, M. J., Tuan, H. C. (1986), *IEDM Tech. Digest*. Los Angeles: IEDM, 192.
Tiedje, T., Rose, A. (1980), *Solid State Commun.* *37*, 49.
Tiedje, T., Cebulka, J. M., Morel, D. L., Abeles, B. (1981), *Phys. Rev. Lett.* *46*, 1425.
Weaire, D. (1971), *Phys. Rev. Lett.* *26*, 1541.
Winer, K. (1989), *Phys. Rev. Lett.* *63*, 1487.
Winer, K. (1990), *Phys. Rev. B* *41*, 7952.
Winer, K., Ley, L. (1987), *Phys. Rev. B* *36*, 6072.
Winer, K., Street, R. A. (1989), *Phys. Rev. Lett.* *63*, 880.
Winer, K., Wooten, F. (1984), *Phys. stat. sol. (b)* *124*, 473.
Winer, K., Hirabayashi, I., Ley, L. (1988), *Phys. Rev. B* *38*, 7680.
Wronski, C. R., Lee, S., Hicks, M., Kumar, S. (1989), *Phys. Rev. Lett.* *63*, 1420.
Yang, L., Abeles, B., Eberhardt, W., Stasiewski, H., Sondericker, D. (1987), *Phys. Rev. B* *35*, 9395.
Zafar, S., Schiff, E. A. (1989), *Phys. Rev. B* *40*, in press.

一般阅读资料

Elliott, S. R. (1990), *Physics of Amorphous Materials*. New York: Longman.
Joannopoulos, J. D., Lucovsky, D. (Eds.) (1984), *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I and II*. Berlin: Springer-Verlag.
Mott, N. F., Davis, E. A. (1979), *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford: Oxford University Press.
Pankove, J. (Ed.) (1984), *Semiconductors and Semimetals Vol 21: Hydrogenated Amorphous Silica*. Orlando: Academic Press.
Street, R. A. (1991), *Hydrogenated Amorphous Silicon*. Cambridge: University Press.
Zallen, R. (1983), *The Physics of Amorphous Solids*. New York: Wiley.

11 硅中 3d 过渡元素的高温特性

Wolfgang Schröter, Michael Seibt, Dieter Gilles
IV. Physikalisches Institut der Georg-August-Universität, Göttingen,
Federal Republic of Germany
(吴剑萍 译 莫金玑 校)

目录

符号和缩写表

$a_M([M])$	[M]浓度时金属原子M在硅中的活度
$A_s^{(-)}$	负电浅受主
d	样品厚度
d_0	硅中两相邻晶格间距
D_M	金属原子M在硅中的扩散系数
$D_s^{(\sigma)}$	σ电荷态时替位金属原子M的扩散系数
D_0	扩散系数的指数前因子
D_{eff}	有效扩散系数
$D_i^{(+)}$、$D_i^{(0)}$	带正电(+)或中性(0)填隙式金属原子在硅中的扩散系数
e	电子电荷
E_C	导带边
E_F	相对于导带边的费米能级
E_V	价带边
f	迪拜频率
f_{cubic}	钴原子在立方晶格位上的百分比
F^{Si},F^{ic}	硅和金属间化合物的自由能
Δf_{chem}	由淀积导致的每个金属原子的化学自由能增加
$\Delta F(n)$	含n个金属原子形成淀积物的自由能变化
$\Delta F_S(n)$	含n个金属原子形成淀积物而产生的对减少自由能增加的那部分贡献,$\Delta F_s(n)$含有如:界面能和应力能
$G^{(0/+)}$,$G^{(-/0)}$	缺陷施主,缺陷受主能级
$\Delta G^{ic/Si}$	过剩部分混合自由焓
$\Delta H^f_{MSi_2}$	每个金属原子形成金属硅化物MSi_2的分焓
$\Delta H_M^{(m)}$	硅中金属原子M的迁移焓
$\Delta H_M^{(Si)}$	硅中金属M的溶解分焓
$\Delta H_M^{(ic/Si)}$	金属间化合物作为参考态时硅中金属原子M的混合分热
ic	金属间化合物
K	弹性模量
k_B	玻尔兹曼常数
L_D	带电载流子的扩散长度
M	金属原子
$M_{i,s}^{(\sigma)}$	电荷态$\sigma=\cdots 2-,-,0,+,2+\cdots$时位于填隙位(i)或替代位(s)的金属原子
$[M_{i,s}^{(\sigma)}]$	$M_{i,s}^{(\sigma)}$的浓度
$[M]_{eq}(T)$	作为T函数的M在硅中平衡浓度
$[M]_{eq}(E_F)$	作为E_F函数的M在硅中平衡浓度
$[M^{(mob)}]_{eq}$	可动金属原子M在硅中的溶解度

$[M_{i,s}^{(\sigma)}]_{eq}$　$M_{i,s}^{(\sigma)}$在硅中的平衡浓度

$[M^{(im)}]_{eq}$　不可动金属 M 在硅中的溶解度

$[M]_{sink}$　金属原子在硅自填隙沉阱的浓度

n　淀积物密度($=N_V$)

n_i　本征电荷载流子浓度

n^*　临界尺寸淀积核中的金属原子数目

N_i　硅中四面体填隙位的体积密度($=5\times10^{22}$)

N_V　淀积物的体积密度($=n$)

p　压力

Q　预沉淀磷的总量

Q_M　硅中金属 M 溶解度的 Arrhenius 型曲线的斜率

Q_{el}　电活性磷的总数目

r　非立方位和立方位钴的浓度比

r_M　金属原子 M 的硬球型半径

r_{Si}　硅原子的半径

r_0　淀积物半径

$R^{(T,H)}$　四面体(T)或六边形(H)的填隙位的硬球模型半径

Si_I　自填隙硅

$\Delta S_M^{(mi)}$　金属原子 M 在硅中的迁移熵

$\Delta S_M^{(ic/Si)}$　过渡元素 M 相对于金属间化合物的溶解分熵

T　温度

t_a　退火时间

T_d　硅中四面体位的对称群

T_{eut}　共晶温度

$T^{(f)}$　硅熔点

ΔU_{el}　对迁移焓有贡献的弹性能

$\Delta U_{el}^{r(T,H)}$　金属原子在四面体 T 或六边形 H 填隙位的弹性能

V　空位

$\langle v_{PSG} \rangle$　PSG 层的生长速度

$x_{m,eq}$　原子百分比表示的硅中金属 M 的溶解度

z　配位数

$z^{(T,H)}$　四面体(T)或六边形(H)填隙位的最近邻原子数

α　中心力常数

β　弹性模量 K 对温度 T 的归一化导数

ε　静介电常数

ε_0　自由空间介质常数

μ_M^0　与浓度无关部分的 $\mu_M^{(Si)}$

$\mu_M^{(ic)}$　金属原子 M 在金属间化合物中的化学势

$\mu_M^{(Si)}$	金属原子 M 在硅中的化学势
σ	金属原子的电荷态
τ	淀积物的时间常数
τ_P	配对反应的弛豫时间常数
b. c. c	体心立方
Cz	Czochralski
DLTS	深能级瞬态谱
EBIC	电子束致电流
f. c. c	面心立方
EPR	电子顺磁共振
FTIR	傅里叶红外转换
FZ	悬浮区
HRTEM	高分辨率电子透镜
H-site	六角形填隙位
MOS	金属氧化物半导体
PDG	磷扩散吸杂
PSG	磷硅玻璃
SEM	扫描电镜
SF	层错
TEM	透射电子显微镜
T-site	四面体填隙位

· p. 543 ·

11.1 引　　言

3d 元素(从钪到铜一排)一类杂质在硅中有异常的物理性质,并对器件制造工艺有不利影响。这两方面均已有了广泛的研究,对这些杂质的电学特性(高温和低温)、热力学、输运行为、淀积和吸杂等的模型化的初步概念已经形成。

由于实验和理论上的广泛研究,因 3d 元素而导致硅禁带中多层能级的原因和背景现在已很清楚,导致这种电子结构的基本概念已在本册第四章中描述。

本章将给出 3d 元素溶解度、扩散(11.2 节)、高温时电子结构(11.3 节)、淀积(11.4 节)和吸杂(11.5 节)的大概。描述这些特性的实验数据和模型虽比低温电子结构更新一些,但不够深入,然而它们早已经给出了关于这类杂质的一个全面一致的概念,并且详细说明基本理论分析的组分。它们还阐述了 3d 元素在器件制造上所起的作用,正如 Graft (1991)描述的那样。从工艺角度看,3d 过渡元素的淀积物位于器件有源区的论述将在 11.4.3 节中作简明的讨论。11.5 节中叙述了将 3d 元素从器件有源区除去的吸杂技术,在该节中我们主要讨论的是模拟吸杂机制和说明这些机制运行的实验条件。

极少量的 3d 元素足以使器件失效。文献中报导过,太阳能电池中不能容忍 $10^{11}cm^{-3}$ Ti 的浓度(Chenetal.,1979),3d 过渡元素如 Fe,Ni 和 Cu 的普遍存在以及其扩散性使它们在器件工艺过程中决不允许存在,这也是为什么洁净室是器件制造厂不可缺少的原因之一。直到现在,任一器件制造工序中或工序后,有效地将金属杂质转移至有源区以外,即所谓吸杂技术,可以确保器件的足够成品率。

金刚石型晶格是一种相当开放型的结构,它的大晶格间隙为替位原子和四面体填隙原子(T 位)提供了相同的空间。同时这两者具有相同的对称性(T_d)。

金属元素通常喜欢这些晶格位置中的一个,因为它们必须调整电子组态来与基体结构相容。本征硅中的 3d 元素爱占 T 位,然而分溶解焓 $\Delta H_M^{(Si)}$ 非常大(1.5—2.1eV,见 11.2 节),且最大溶解度非常小(大约 Cr 为 0.2ppm,Ni 为 20ppm)。这个焓的主要部分是由于电子引起,因为应变能量仅仅只占 $\Delta H_M^{(Si)}$ 的很少的一部分。另一方面,3d 元素的迁移焓,从 Ti 的大约 1.8eV 减少到 Co 的大约 0.4eV,主要因于弹性原因,并且可以用一个简单的硬球模型来说明(见 11.2 节)。

若费米能级从本征硅中的位置向导带的稍微上移时,则替位型杂质的溶解度变得与填隙型杂质的溶解度相近。随着费米能级向导带的靠近,前者更急剧上升,同时金属原子的有效扩散系数则降低至相同的程度(见 11.3 节)。溶解度的增加是替位类的受主能级造成的,这些受主能级的占据的格点对分溶解焓有贡献,费米能级稍高于禁带中间的位置标志着填隙类到替位类的过渡,这决定了 Mn,Fe,Co 和 Cu 的行为。

· p. 544 ·

在非本征硅中测得的溶解度和扩散度数据,可以用来研究高温时金属原子的电子结构。人们发现填隙位的 Mn,Fe 和 Co 的低温缺陷结构在高于 1000K 时变得不稳定,这可能与硅自填隙位的点缺陷的缺陷滴样转化相类似,正如 Seeger 和 Chik 所猜测的那样(1968)(11.3 节)。

硅中 3d 元素过饱和固熔体的淀积，伴随着每个金属原子有 1eV 数量级的自由能增加，这是一个在金属系统中仍不清楚的问题。依照经典的成核理论来解释淀积现象似乎不再合适，反而粒子组分和形态被认为是实现自由能最大速率衰减的原因。初步结果在 11.4 节中讨论。

为了从硅片的有源区中除去 3d 元素，发展了退火方法，在预定部位引入分凝和淀积（吸杂，见 11.5 节）。这里讨论了三种不同的基本吸杂机理。吸杂可以通过在大缺陷（氧粒子、位错和堆垛层错）处淀积来产生。这些大缺陷通过对过饱和溶液的预处理而产生（弛豫引起的吸杂），它也可能是金属原子向晶片局部区域扩散的结果，此晶片的热力学性质已被修改（分凝引起的吸收）。最后，可能会出现流向沉阱的自填隙流，当沉阱处溶质浓度超过溶解度时，沉阱处就形成了溶质原子流及其淀积物（注入引起的吸杂）。

11.2 本征硅中的 3d 过渡元素

11.2.1 溶解度

1983 年，Weber 发表了 3d 过渡元素在硅中的溶解度数据，这些元素包括了周期表中从 Cr 到 Ni 的过渡元素。他关于 Mn，Fe 和 Co 的结果已被其它作者证实（Gilles 等，1986；Isobe 等，1989；Utzig 和 Gilles，1989；Zhu 等，1989）。除此以外，有关 Ti 溶解度的新数据也已发表（Hocine 和 Mathiot，1988）。对 Sc 和 V，还没有任何系统的研究，但它们的溶解度似乎与 Ti 差不多（Lemke，1981）。

正如从图 11-1 中可以看到的，迄今，被研究过的 3d 元素的溶解度都随温度变化而急剧下降，与 Ⅲ 族（B，Al，Ga）或 Ⅴ 族（P，As，Sb）杂质相比，它们的最大溶解度非常小。对 Cu 和 Ni，最大溶解度约 $10^{18}cm^{-3}$，但是对 Cr，Mn，Fe 和 Co，溶解度小于 $4\times10^{16}cm^{-3}$，这些值与磷在硅中的最大溶解度约 $10^{21}cm^{-3}$ 和碳在硅中的溶解度约 $5\times10^{20}cm^{-3}$ 相差甚大。

· p. 545 ·

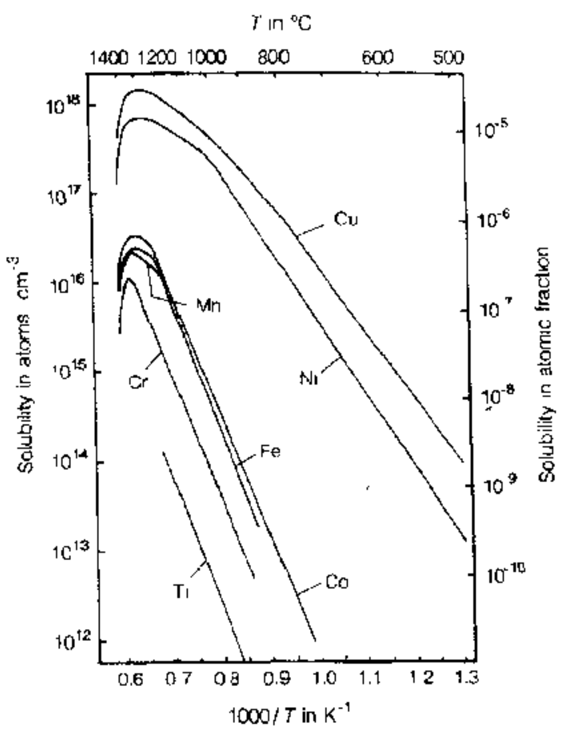


图 11-1 硅中 3d 元素溶解度与温度关系 $[M]_{eq}(T)$（Ti：参照 Hocine 和 Mathiot，1988；Cr 到 Cu：由 Weber 收集，1983），左右纵坐标单位分别是 atoms/cm³ 和原子分数，数据的详细分析见表 11-1

在某些 Si-M 相图富硅的一侧，有一个远低于硅熔点的共晶温度，它们显示出逆行的溶解度，也就是最大溶解度的温度高于共晶温度 T_{eut}（Mn，Fe，Co，Ni，Cu）。

M 在硅中的溶解度依赖于焓和熵，因此它可以用外相测出，即 M 在硅中的固溶体相平衡时的相（Dorward 和 Kirkaldy，1968）。在硅上放纯金属并开始加温退火，当

确信在该退火温度下已和固溶体达到平衡的相。

除 Cu 以外，如果 $T<T_{eut}$，3d 元素的溶解度可以由硅与固态 MSi_2（对 Cu，Cu_3Si）之间的平衡决定；如果 $T>T_{eut}$，3d 元素的溶解度可以由硅与液态溶液之间的平衡决定。

对所有 3d 元素，低于 T_{eut} 的溶解度 $[M]_{eq}(T)$ 表现出 Arrhenius 型的特征，具有 Q_M/k_B（k_B：玻尔兹曼常数）的斜率，对 Ti，Cr，Mn，Fe 和 Co，Q_M 大约为 2.9eV，对 Ni 和 Cu，Q_M 大约为 1.5eV（见表 11-1）。

表 11-1　3d 过渡元素在硅中的溶解度

	$\Delta H_M^{(ic/Si)}$ (eV)	$\Delta S_M^{(ic/Si)}$ in k_B	Temp. range (℃)	Reference	$\Delta H_{MSi_2}^f$ (eV)	$\Delta H_M^{(Si)}$ (eV)
Ti	3.05	4.2	950　1330	Hocine 和 Mathiot(1988)	1.39	1.66
Cr	2.79	4.8	900—1335	Weber(1983)	1.28	1.51
Mn	2.81	7.3	900—1142	Weber(1983)	≥1.0	≤1.81
Fe	2.94	8.2	900　1206	Weber(1983)	0.85	2.09
Co	2.83	7.6	700—1260	Weber(1983)	1.07	1.76
Ni	1.68	3.2	500—993	Weber(1983)	0.91	0.76
Cu	1.49	2.4	500—802	Weber(1983)		
	1.75±0.02	4.9±0.3	650—802	Dorward 和 Kirkaldy(1968)		

$\Delta H_M^{(ic/Si)}$：过渡元素 M 对金属间化合物的分溶解焓；$\Delta S_M^{(ic/Si)}$：过渡元素 M 对金属间化合物的分溶解熵；ΔH_{MS}^f：每金属原子形成金属硅化物 MSi 的分焓；$\Delta H_M^{(Si)}$：过渡元素在硅中的分焓。

如 11.3 节所述，对 Mn，Fe 和 Co，大概还有 Ti 和 Cr，高温时的主要形态是 $M_i^{(0)}$，于是 Q_M 的测量值和前因子得出一清晰的热力学含义，这种含义从相对于 M 的两种相的相同化学势中得出：

$$\mu_M^{[ic]}(T,p)=\mu_M^{[Si]}(T,p,x_{M,eq}) \tag{11-1}$$

指数 ic 代表金属间化物的相（对从 Ti 到 Ni 的元素为 MSi_2，Cu 为 Cu_3Si），$\mu_M^{[ic]}$ 和 $\mu_M^{[Si]}$ 各为 M 在金属间化物的相和 $M_i^{(0)}$ 在硅中的化学势（每原子部分自由焓）。公式中，浓度用原子百分数 $x_{M,eq}=[M]_{eq}/N_i=[M_i^{(0)}]_{eq}/N_i$ 表示出来。$N_i=5\times10^{22}cm^{-3}$ 为硅中四面体填隙位的密度。

下式用过剩混合分自由焓来描述 $M_i^{(0)}$ 在硅中的理想溶解度的偏差，即

$$\Delta G_M^{(ic/Si)}=\Delta H_M^{(ic/Si)}-T\Delta S_M^{(ic/Si)} \tag{11-2}$$

导出：

$$\mu_M^{[Si]}(T,p,x_{M,eq})=\mu_M^0(T,p)+k_BT\ln(x_{M,eq})+\Delta G_M^{(ic/Si)} \tag{11-3}$$

• p. 546 •

这里，μ_M^0 是固态溶液中金属的参考态，这儿选择 MSi_2；$\Delta G_M^{(ic/Si)}$ 是把一金属原子从二硅化物转移到硅中一个填隙位并呈中性形态的 $M_i^{(0)}$ 所需的自由焓；$\Delta H_M^{(ic/Si)}$ 是混合物的分热，为理想溶液为零；$\Delta S_M^{(ic/Si)}$ 是过剩混合分熵，它超出了混合分熵；$\Delta S_M^{(ic/Si)}$ 是 M 与 Si 混合时声子频率变化的结果。

另一方法是从 $T>T_{eut}$ 时测量到的数据中导出这些混合物的数据。也就是从固态硅和

液态溶液的平衡得出。这个方法较复杂，因为液态溶液不理想，并且必须求出液相线的拟合数值。然而，这种方法的优点是实验数据的可信性；液体边界相的组分必须有与退火温度时的液相线的组分相对应，因为液体中的扩散通常是很快的。

在低于共晶温度的退火时，还没有独立的实验方法证实通过硅上金属膜的反应而导致的固态硅化物的形成。一个例外是 Dorward 和 Kirkaldy(1968)的实验，他们借助于气相(见表 11-1)硅和固态 Cu_3Si 得到平衡。

在所有其它情况下，我们仅能检验 $T>T_{eut}$时第二次分析所得结果与 $T<T_{eut}$第一次分析所得结果间的一致性。如果外部的固态相是正确的，分溶解焓与熵是一致的。

Weber(1983)用第二次分析的方法分析了 $T>T_{eut}$时的数据，并假设金属在熔体中的溶解可以看成是理想的(1968，Dorward 和 Kirkaldy 已经对 Cu 进行了判定)，对 Ni 和 Cu 的分溶解焓，它得到：

$$\Delta H_M^{(Si)}=1.5\pm0.1eV$$
$$\Delta S_M^{(Si)}=(2.0\pm0.5)k_B \tag{11-4}$$

这些量中参考态为纯金属和纯硅，测量的 Q_M，应该指与固态体($NiSi_2$ 和 Cu_3Si)平衡时的相，并且必须与 $\Delta H_M^{(sc/Si)}$等同：

• p.547 •

$$Q_{Ni} = 1.7eV, Q_{Cu} = 1.5eV \tag{11-5}$$

Dorward 和 Kirkaldy(1968)得出 $Q_{Cu}=1.75$。

因为 $NiSi_2$ 形成的热为每个 Ni 原子 0.9eV(Murarka，1983)，第一次分析导出 $\Delta H_{Ni}^{(Si)}=0.8eV$，这跟(11-4)给出的结果不一致。

为了解决这种矛盾，Weber(1983)提出 $T<T_{eut}$时的溶解度已经与纯镍接触时实际测出。实验结果的检验(见图 11-1)表明这个建议可能是不对的。因为 $T=T_{eut}$时测量的曲线没有不连续(正如已观察到的，如 Si 中的 Fe，Struther，1956)。

金属硅化物形成的动力学研究(见 d'Heurle 和 Gas，1986)已经表明在 800℃左右，$NiSi_2$ 突然形成，这个温度低于共晶温度(993℃)。因为镍在硅中的溶解度在直至低到 500℃时测定过，因此可能有几个固态 Ni_xSi_y 的边界相，这样 Q_{Ni}没有热力学的意义，第一次和第二次分析结果不一致的另一个可能的原因是 900℃左右时 Ni 和 Cu 的原子形态有了变化，与 Mn，Fe 和 Co 观察到的相似(见 11.3 节，图 11-12)。

对 Ti，Cr，Mn，Fe 和 Co 元素，获得了 $T<T_{eut}$时的激活能 Q_M(其中减去二硅化物部分形成的焓)，溶解焓 $\Delta H_M^{(Si)}$均总结于 1-1 表。目前，硅化物的形成动力学表明 $TiSi_2$(Bentinietal.，1984)以及 $CoSi_2$(Lien 等，1984)可能在溶解度测量的整个温度范围内形成，所以这些值是真实的分溶解焓。在 $T>T_{eut}$硅中的锰有三个数据点是有效的。经 Weber(1983)采用的第二种分析后得到：

$$\Delta H_{Mn}^{(Si)} = 2.1 \pm 0.1eV$$
$$\Delta S_{Mn}^{(Si)} = (2.0 \pm 0.5)k_B \tag{11-6}$$

总而言之，若比较 $T>T_{eut}$和 $T<T_{eut}$，虽然都是经过仔细测量得到的数据，但这些数据既不完全(Ti，Cr，Fe，Co)又不一致。考虑这些要么在与液态溶液平衡(Mn，Ni，Cu)根据不同的研究要么根据与固态二硅化物(Ti，Co)平衡时测量的情况，分溶解焓处于 1.5—2.1eV 之间。同金属中通常的溶解度比较起来，硅中 3d 元素的溶解焓非常大，由此引起

M 在 Si 中的固溶液呈现出退化型的溶解度，当冷却或淬灭之后，在异常大的驱动力下淀积而分解。

11.2.2 扩散

整编许多扩散数据(Weber，1983；Graff，1986；WeberandGilles，1990)后表明 3d 过渡元素属于本征硅中杂质扩散最快的元素，扩散系数高达 $10^{-4}cm^2/s$(1100℃，Cu，见表 11-3)，这说明在器件工艺中为什么这些杂质是有害的。例如：常用 500μm 厚的硅片，金属杂质可在 10 秒内穿透。高扩散系数连同低迁移焓是简单填隙扩散的特点，在这种条件下不需要扩散媒介，也不会发生与近邻的硅原子形成共价键。

• p. 548 •

对一简单的填隙扩散机理，扩散系数具有 Arrhenius 型的特征：

$$D = D_0\exp(-\Delta H_M^{(mi)}/k_BT) \qquad (11\text{-}7)$$

其中，D_0 是指数前因子，$-\Delta H_M^{(mi)}$ 是迁移势垒。

电子顺磁共振测量(EPR)证实 Cr，Mn 和 Fe 这些可以淬灭到室温的元素主要占据四面体的填隙位(Ludwingand Woodburg，1962)。除此之外，用深能级瞬态谱(DLTS)测出主要缺陷的电子结构(见 Graff 评论，1986)与填隙的金属原子总能量计算一致(Beeleretal.，1985；Zunger，1986；参见本册第四章)。曾经有关于 Ni 替位组分的报道(Kitagawa 和 Nakashima，1987，1989)，但是应该指出它们的浓度比 Ni 的总溶解度小好几个数量级，对 Mn 和 Cr，与 Cu 共扩散后发现一个替位的成分(Ludwing 和 Woodburg，1962)。在 Cu 淀积上 Ms 的形成机理尚不清楚。

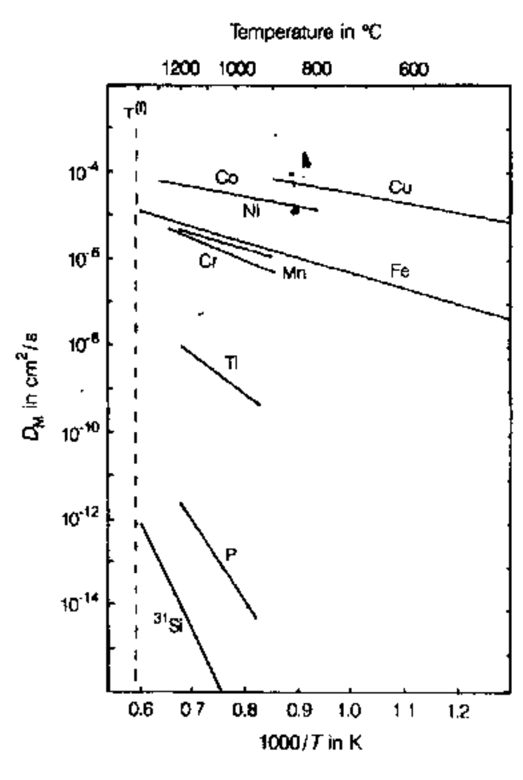


图 11-2 3d 元素，P 和 ^{31}Si 在硅中的高温扩散系数。可清楚地看到占据替位的杂质原子和占据四面体填隙位的 3d 元素的扩散度的不同，同时在 3d 族中扩散系数也有相当大的差别，文中用简单的硬球模型可以解释(见表 11-3)

从图 11-2 可以看见，占据替代位(如浅施主)和填隙位的杂质扩散系数有明显的不同。然而 3d 排元素间的扩散系数有明显变化。从 Ti 到 Ni，1000℃时的扩散系数增加了大约 6 个数量级，迁移焓大约减少了 4 倍。

奇怪的是很长时间被认为是“扩散谜”的倾向(Zunger，1986)，被一个相当简单仅考虑到 3d 间原子尺寸变化的硬球模型满意地解释了这些，用这个模型 Utzig(1989)计算了 Mi 从四面体一个填隙位(T 位)经作为鞍行点的六边形填隙位(H 位)移到下一个四面体填隙位所需的弹性能量(见图 11-3)。Zener(1952)用一种方法计算了迁移熵的 $\Delta S_M^{(mi)}$ 的预指数因子。

• p. 549 •

T 位处于 4 个硅原子形成的四面体中央 $(z^{(T)}=4)$ 四面体中心到四角的距离与两个相

邻硅晶格点的间距 d_0 一样。这个T位硬球的半径为 $R^{(T)}=d_0-r_{Si}$，$r_{Si}=d_0/2$，为硅原子半径，以致 $R^{(T)}=0.5d_0=1.17$ Å。H位在六个硅原子形成的六角形环的中央($z^{(H)}=6$)，硬球半径 $R^{(H)}=0.95d_0-r_{Si}=0.45d_0=1.05$ Å。

在填隙位插入一个半径为 r_M 的原子所需的弹性能量由以下给出：

$$\Delta U_{el}^{(T,H)}=\begin{cases}\alpha(r_M-R^{(T,H)})^2z^{(T,H)} & \text{当 } r_M>R^{(T,H)}\\ 0 & \text{其它情况}\end{cases}\tag{11-8}$$

这里 α 是个次相邻硅的中心力常数($z^{(T)}$对应T位、$z^{(H)}$对应H位)；α=3.02eV/Å(Keating1966)。差值 $\Delta U_{el}=\Delta U_{el}^{(H)}(r_M)-\Delta U_{el}^{(T)}(r_M)$，是对 $\Delta H_M^{(m)}$的贡献。

若用金属中原子间的最短距离(见表11-2，Hall，1967)作3d元素的原子半径，Goldschmidt(1928)的经验规则所校正的值，依照配位数 z 有所不同，发现如果 z 是8而不是12，原子间距则小于3%，如果 $z=6$(H位)则大约小于4%，如果 z 是4(T位)，则大约小于12%。

在图11-4中，3d元素的 ΔU_{el}计算值与 $\Delta H_M^{(m)}$的测量值进行了比较，得到了非常令人满意的一致。Ti和Cr间的 $\Delta H_M^{(m)}$急剧下降与随之的慢慢减少可用这个简单的模型很好的模拟。注意铜的 ΔU_{el}是 Cu_i 估计值 $Cu_i^{(0)}$，而实验数据为 $Cu_i^{(+)}$。

表11-2 实验得到的迁移势垒 $\Delta H_M^{(Si)}$和理论计算的弹性贡献 ΔU_{el}(Utzig，1989)的比较；r_M 是相应原子的原子半径

	r_M in nm	ΔU_{el} in eV	$\Delta H_M^{(m)}$ in eV	Reference, see Table
Ti	0.1467	2.15	1.79	11-3
Cr	0.1357	1.15	0.81	11-5
	0.1267	0.50		
Mn	0.1306	0.75	0.70	11-5
	0.1261	0.46		
Fe	0.1260	0.46	0.68	11-5
Co	0.1252	0.42	0.37	11-3
Ni	0.1244	0.38	0.47	11-3
Cu	0.1276	0.55	0.43	11-3

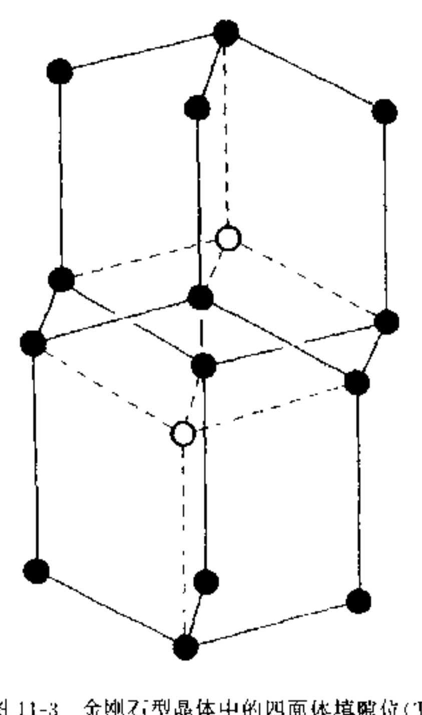


图11-3 金刚石型晶体中的四面体填隙位(T位：○)和六面体填隙位(H位：+)。占据T位的3d元素假定经由鞍点H位扩散

若弹性应力是主要造成扩散势垒的条件，这完全符合3d元素，由此Zener(1952)给出了迁移熵的近似公式

$$\text{(a)}\quad \Delta S_M^{(m)}=\beta\frac{\Delta H_M^{(m)}}{T_{(f)}}$$

$$(b) \quad \beta = \frac{d(k/k_0)}{d(T/T_{(f)})} \tag{11-9}$$

• p. 550 •

其中，k 是弹性模量，$T^{(f)}$是硅熔点。

用 $D_0 = 1/6 \cdot d_0^2 \cdot f \cdot \exp(\Delta S_M^{(mi)}/K_B)$。$f$ 是迪拜频率，扩散的预指数因子测量值 D_0 业可用与简单硬球模型的推测相比较，再次表明惊人的一致（见图 11-5）。

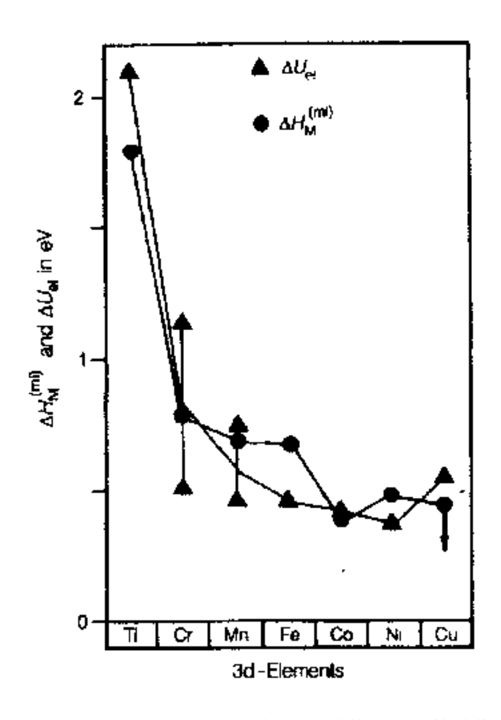


图 11-4　H 位和 T 位的弹性能量差 ΔU_{el}，利用公式 11-14 和 3d 元素迁移焓 $\Delta H_M^{(mi)}$ 的实验值计算得到

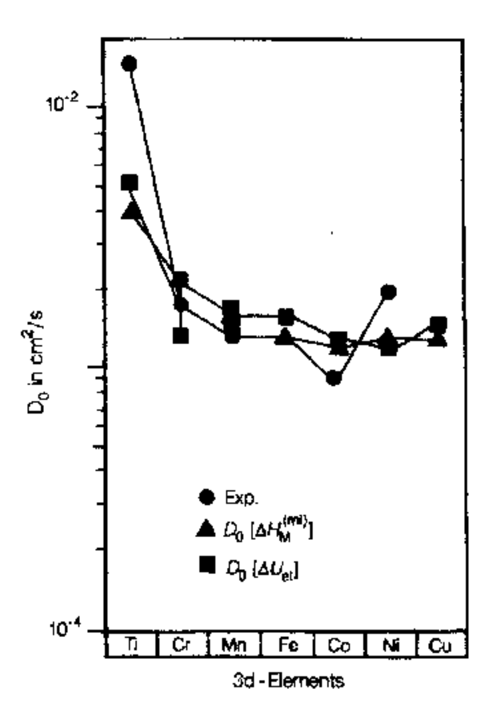


图 11-5　由 Zener 的迁移熵公式 11-15 计算得到的指数前因子 $D_0(\Delta H_M^{(mi)})$ 和 $D_0(\Delta U_{el})$ 与 3d 元素实验 D_0 值的比较

若从 3d 元素 M 在硅样品中达到饱和所需的时间来估计扩散系数 D_M（Weber，1983），如果 D_M 又是从浓度分布图中得到的，则必须小心。在一般实验情况下，样品表面沉积一层放射性示踪原子 M，再在扩散温度下经过一段时间周期 t_s 的退火。这个实验的困难之处是对于小的金属溶解度，在扩散源边界无穷薄层处的金属浓度就很容易达到低探测极限浓度（有限源扩散实验）。然而，由于硅表面对金属杂质来说似乎是一个沉阱（见 11.4 节）金属原子中仅有不确定的一小部分可以扩散入晶体，导致不可知的边界条件。

另一种边界条件是恒定源，即通过淀积多层过渡元素 M 在样品表面从而形成平衡的硅化物。在这种情况下，M 的蒸发量仅仅一小部分是放射性的。随着高光谱分辨率和高效放射化学分析的锗探测器和 DLTS 的出现，使得用这些技术测定扩散的剖面图成为可行。Weber 的溶解度数据用于 $(D_M \cdot t_s)^{\frac{1}{2}} \gg d$（$d$：样品厚度）已成了合适定义的边界条件的一个关键检验标准。由扩散剖面图外推得到的表面浓度必须与该扩散温度时的溶解度数据一致。

• p. 551 •

我们考虑一个 Mn 在 Si 中的扩散例子。在 900 C到 1200 C的温度范围内从硅样品两

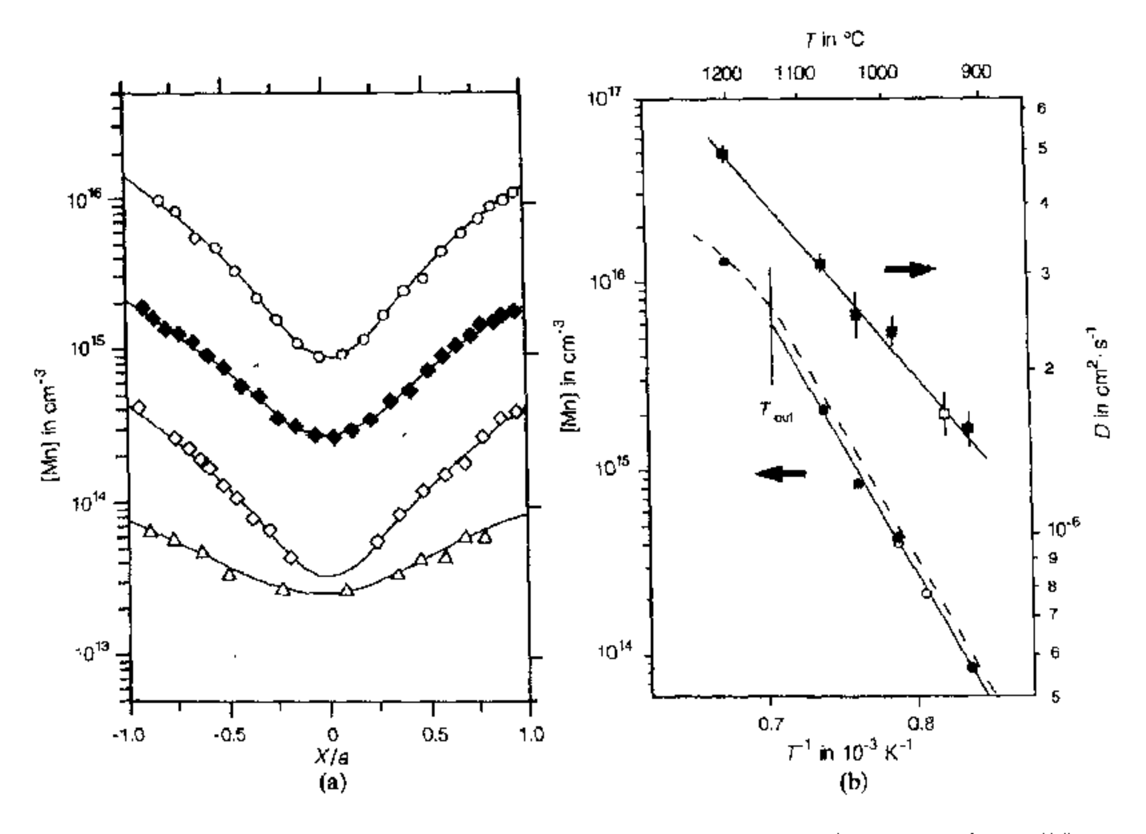


图 11-6 Mn 在硅中的溶解度和扩散系数(Gilles 小组,1986)。(a)不同温度下由两表面向样品厚度 2a 内扩散,利用示踪方法得到的浓度分布:1200℃(○),1080℃(■),990℃(◇),920℃(△);(b)扩散系数 D 随温度的变化,由总 Mn 浓度(示踪法,实心方块线,与(a)对应)或者填隙 Mn(DLTS 法,空心方块线)的扩散分布计算得到。扩散分布的表面浓度(示踪法,实心圆线)与饱和浓度符合的很好

侧向内扩散后得到了对称的扩散剖面图(图 11-6a;Gilles 等,1986)。同时发现表面浓度与溶解度数据非常一致,[图 11-6(b)]这意味着边界条件和时间无关。这种检验对精确测定低于 1eV 的迁移焓是必不可少的。请注意这种一致并不隐含着已经形成了平衡相,即如 11.2.1 中已讨论的。

• p. 552 •

另外一种测量低于 100℃的 D_M 的独立方法是配对反应 $M_i^{(+)}+A_s^{(-)}=(M_iA_s)$,这里 A_s 是浅受主。配对动力学由 $M_i^{(+)}$ 的扩散来决定。根据 Reiss 等人(1956)的工作,一旦静电能超过离子的热能 k_BT,通过静电吸引,扩散物质 $M_i^{(+)}$ 被 $A_s^{(-)}$ 俘获。这两项能量的确定可定出俘获半径 R,这样,从弛豫时间常数 τ_P,$M_i^{(+)}$ 的扩散系数 $D_i^{(+)}$ 可以计算:

$$\tau_P=\frac{1}{4\pi[A_s^{(-)}]RD_i^{(+)}}=\frac{\varepsilon\varepsilon_0k_BT}{e^2[A_s^{(-)}]D_i^{(+)}} \quad (11\text{-}10)$$

这里 $\varepsilon=11.7$ 是 Si 的静态介电常数、ε_0 为自由空间介电常数,e 为电荷单位。

为了测定弛豫时间,必须将孤立的 M_i 淬灭到低于比率$[M_i^{(+)}A_s^{(-)}]/[M_i^{(+)}]>1$,此时可以从实验测得弛豫时间。对于 Cr,Fe 和 Mn,在低于 100℃时这两个条件都可以达到。而对于 Co,在淬灭期间或之后弛豫就立即发生(Bergholz,1983)。表 11-3 和 11-4 中给出了高温和低温扩散数据的比较。注意对如此低的迁移焓,实验可达的高温范围内扩散系数的变化小于 5 倍。然而在低温区,却有三个数量级的差别。因此,有一个较高的精确的迁

移焓。

• p. 553 •

高低温间迁移势垒的差异小于 0.2eV，外推高温数据到低温或反过来，发现对 Mn，Fe 是很一致的，而对于 Cr 则差异很大，而且 Bendik 等人(1970)给出的 $\Delta H_M^{(m)}$ 的误差范围很大(±0.3eV)。正如 Weber(1983)提出的 Fe 在 Si 中以及 11.7 图中的 Cr，Mn 在硅中得到的曲线那样，高低温扩散数据均同时吻合很好说明了 Cr，Mn，Fe 的扩散系数都呈单一 Arrhenius 型关系。最小二乘法得到的数据列于 11-5 表。并不是所有的情况都像预期的那样，因为在高温时涉及不同的电荷态甚至配位(见 11.3 节)。另一方面，Shepard 和 Turner(1962)从中性 Fe_i 的淀积动力学中提出 200℃ 以下电荷态对扩散的影响相当小，在下节中将引入一种在高温禁带中电荷态和能级的分析方法。

最近发现室温下在化学机械抛光中，2 小时内 Cu 可以穿入硅晶片(Schnegg 等，1988；Prescha 等，1989；Reller 等，1990)，尽管机理尚不完全清楚，但有 CuB 络合物的形成已从电阻率增加得到证明，它对溶解度的增加起了主要作用。若忽略在室温下电学对溶解度很强的影响，在 400℃ 以上外推溶解度数据发现 Cu 的室温溶解度小于 1 atom/cm³，这是个令人迷惑尚待解决的问题。Cu 的扩散系数似乎亦不能解释。从 Hall 和 Racette (1964)Cu 的扩散数据外推到室温，扩散系数大约为 10^{-10}cm²/s 的。在这样的扩散系数下，Cu 在晶片中达到饱和要 1 个多月的时间。我们认为室温扩散的研究与高温扩散数据外推的结果的不一致应归结于 Hall 和 Racette 的工作(1964)是用的掺有

表 11-3　硅中填隙 3d 过渡元素的高温扩散数据：$\Delta H_M^{(m)}$ 为迁移势垒，D_0 为指数前因子(比照公式 11-13)

	$\Delta H_M^{(m)}$ in eV	D_0 in cm²/s	Temp. range in ℃	$D(T=1100℃)$ in cm²/s	Reference	$D(20℃)$[a] in cm²/s
Ti	1.79	1.5×10^{-2}	950—1200	4×10^{-9}	Hocine and Mathiot (1988)	2×10^{-33}
Cr	1.0	1×10^{-2}	900—1250	2.1×10^{-6}	Bendik et al. (1970)	6×10^{-20}
Mn	0.63	7×10^{-4}	900—1200	3.1×10^{-6}	Gilles et al. (1986)	1×10^{-14}
Fe	0.65	9.5×10^{-4}	800—1070	3.9×10^{-6}	Isobe et al. (1989)	6×10^{-15}
Co	0.37	9×10^{-4}	700—1100	3.9×10^{-5}	Utzig and gilles(1988)	4×10^{-10}
Ni	0.47	2×10^{-3}	800—1300	3.8×10^{-5}	Bakhadyrkhanov et al. (1980)	2×10^{-11}
Cu[b]	0.43	5×10^{-3}	400—700	1.2×10^{-4}	Hall and Racette(1964)	2×10^{-10}

a 外推值；b 在 $5\times10^{20}cm^{-3}$ 硼掺杂硅中的测量值。

表 11-4　硅中硼 3d 过渡元素的低温扩散数据(符号解释见表 11-3)

	$\Delta H_M^{(m)}$ in eV	D_0 in cm²/s	Temp. range in ℃	$D(T=20℃)$ in cm²/s	Reference	$D(1100℃)$[a] in cm²/s
Cr	0.9	6×10^{-2}	24—96	2×10^{-17}	Zhu et al. (1989)	3×10^{-5}
Mn	0.72	2.4×10^{-3}	14—90	1.1×10^{-15}	Nakashima and Hashimoto(1991)	5×10^{-6}
Fe	0.77	2.3×10^{-2}	30—85	1.3×10^{-15}	Shepard and Turner(1962)	3×10^{-5}
Cu			20	$>1\times10^{-7}$	Zundel et al. (1988)	

a 外推值。

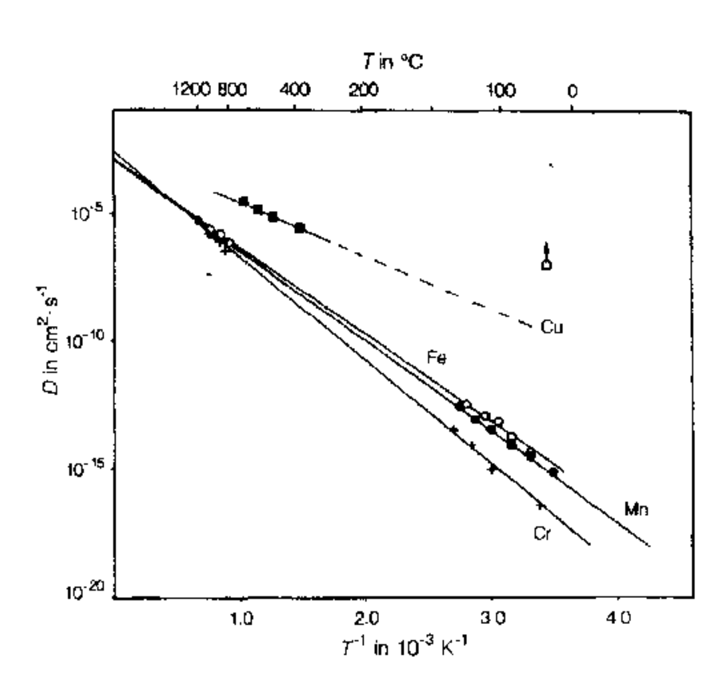


图 11-7　Cr、Mn、Fe 和 Cu 在硅中的高低温扩散数据(参见表 11-5)。高温数据除 Cu(5×10^{20}B-atoms/cm^3)外是在本征硅上测得。低温时数据由 $M^{(+)}$与 B 的配对动力学得出。Cu 的低温数据是从室温化学机械抛光后穿透硅片所需时间估计得出的下限值。猜测 Cu 的高低温数据不一致可能与高温时的 Cu_iB 配对有关

5×10^{20}B atom/cm^{3}的 Si，正如 Mn，Co 在 Si 中的那样(Gilles et al.，1990a)(见 11.3 节)如此高的掺杂会导致配对，因配对影响 Cu 的有效扩散系数，在较低温时与 B 配对的影响十分显著。如果以如此高的 B 掺杂，CuB 对于 Cu 在硅中的扩散起重要作用。0.43eV 的激活焓比 Cu_i 实际的迁移焓高。Lemke(1981，1983)报道了 3d 元素与硼的结合能在 0.4eV－0.6eV 范围之间。由于这种变化，计算[Cu_iB]/[Cu_i]分数和 Cu_i 的扩散系数特别难，正如 Keller 等人(1990)尝试过的。

· p. 554 ·

总之，3d 过渡元素在本征硅中的扩散系数数据已经改进到这样的程度，甚至这些小迁移焓也十分可信，而对 Cu 扩散，可能还有 Ni 需要更多的研究。有趣的是 Cr，Mn，Fe 和 Co 的高温和低温指数前因子只差 2(见表 11-5，表 11-3)，而扩散系数差了 1 个多数量级。这主要是迁移势垒决定了 3d 过渡元素扩散系数的不同。不像溶解度数据中从 Co 到 Ni 突然增加，而扩散系数的突然增加则发生在 Fe 和 Co 之间，这有助于理解为什么淬火时 Co，Ni 和 Cu 不能留在填隙位：这些杂质的低迁移势垒在淬火期间易于淀积，因为这些元素近室温时的扩散系数比 Fe，Mn 和 Cr 高几个数量级。

表 11-5　高低温扩散数据(20—1200 ℃)同时吻合

(符号解释见表 11-3)

	$\Delta H_M^{(m)}$ in eV	D_0 in cm^2/s
Cr	0.81	2.5×10^{-3}
Mn	0.70	1.3×10^{-3}
Fe^a	0.68	1.3×10^{-3}

a 数据参照 Weber(1983)

11.3　非本征硅中的 3d 过渡元素

11.3.1　引言

如果半导体掺杂浓度(B,P)超过热平衡时本征载流子的浓度 n_i 称为非本征半导体。本卷第 5 章列出了 Si,Ge 和 GaAs 的 n_i 与温度的关系。由于掺杂或残余杂质浓度($n_i=10^{10}cm^{-3}$),室温时 Si 通常是非本征的,而 700℃以上时最少需要施主浓度 $10^{18}cm^{-3}$才能影响费米能级的位置。

就像下面要描述的,通过费米能级的移动,带电荷杂质的浓度可以增加到成为溶解度中的主要成分,如掺 B 的 $M_i^{(+)}$ 或掺 P 的 $M_s^{(-)}$,因此可以从溶解度数据中得出高温时电荷态的信息,但却得不到关于缺陷种类的详细资料。

· p. 555 ·

现在讨论的已是一个三元系统,3d 元素的溶解度涉及另一组分:例如替位填隙位杂质和掺杂原子的配对。在这种情况下,可由扩散分布图的分析区分与增加溶解度有关的杂质形态类别。不像金在本征硅中的扩散(见本册第 5 章),3d 元素在非本征硅中的扩散不受本征缺陷(硅空位和填隙原子)扩散的限制,却受填隙金属杂质扩散的限制。杂质的有效扩散系数 D_{eff}由杂质原子滞留在填隙位和替位位或在复合物中的平均时间比例决定。由费米能级转移而造成的带电杂质的溶解度增加以及同时 D_{eff}变化量都可以由实验测定,并且能与填隙类和固定类杂质如替位杂质和复合物的独立电学性质联系起来。

对固定物质的更为精确的分类可由 Co 的 Mössbauer 谱和联合 Cu 沟道与卢瑟福背散射分析相结合获得。Mössbauer 谱根据核位中 S 电子浓度和立方形变产生的电场梯度来区分不同的 Co 形态(四极分裂)。

以下各节给出了溶解度与扩散数据的分析结果。清楚证实了 600℃以上的金属填隙杂质是深施主,它们的能级与零度时从第一原理计算出的能级有关(Beeleretal.,1985)。这进一步表明在 900℃左右,这些杂质的电子结构有一个相当突然的变化。

11.3.2　溶解度

溶解度与费米能级位置的关系是由于带电荷物质对分溶解焓 $\Delta H_M^{(s)}$的电子学贡献的结果(见 11.2.1 节)。Shockley 和 Moll(1960)的争论在于这种电子能量贡献是缺陷施主能级 $G^{(0,+)}$转移到费米能级 E_F 还是从费米能级 E_F 转移到缺陷受主能级 $G^{(-/0)}$。

因为中性物质的溶解度与 E_F 无关,电荷态差+1 或-1 的两种物质的浓度比为

$$\frac{[M^{(\sigma)}]}{[M^{(\sigma-1)}]}=\exp\left(\frac{G(\sigma/(\sigma-1))-E_F}{k_BT}\right)\tag{11-11}$$

例如硅禁带中的某杂质电离能级 $G^{(0/+)}$高于费米能级。

$E_C-G^{(0/-)}$(E_C 为导带边)是形成一个正施主和在导带产生一个电子的反应的标准化学势变化(Van Vechten 和 Thurmond,1976)。方程(11-11)预测的[$M^{(\sigma)}$]的变化在图 11-8 中大概地表示出来。溶解度是所有杂质物质和它们电荷态的总和,也就是

$$[M]_{eq}=\sum_\sigma[M_i^{(\sigma)}]_{eq}+\sum_\sigma[M_s^{(\sigma)}]_{eq}\tag{11-12}$$

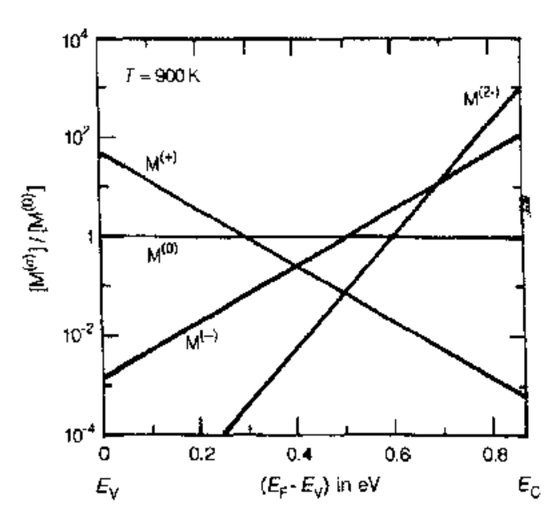


图 11-8 900K 时点缺陷 M 的荷电形态 $M^{(+)}$、$M^{(-)}$和 $M^{(2-)}$相对于不带电形态 $M^{(0)}$的溶解度和费米能级的函数关系

图 11-8 中明显可见如果主要是一种杂质形态并且是一种电荷态，杂质形态的电荷态可以直接从 $\ln[M]_{eq}$与费米能级关系的斜率导出。为了改变所需温度范围内(700—1200℃)的费米能级，施主浓度必须超出本征载流子浓度 n_i(参看本册第 5 章)。在 700℃需 $10^{18}cm^{-3}$的最小施主浓度才能影响费米能级的位置，在 1200℃时则为 $2\times10^{19}cm^{-3}$。

图 11-9 给出了三种不同温度下 Mn 在 Si 中的溶解度是如何受掺 B 或掺 P 的影响的。用 Ehrenberg's 近似(Ehrenberg，1950)计算了费米能级。假设扩散温度下所掺杂质都电离，正如 11-9 图中可见的，在 1040℃时，溶解度随费米能级无明显变化。因为 Mn 的填隙物 Mn_i 是本征硅中主要的物质(见 11.2 节)，在那温度下它必须是中性的$[Mn]_{eq}=[Mn_i^{(0)}]_{eq}$且与费米能级的位置无关。

• p. 556 •

在低扩散温度时，溶解度随费米能级的变化更加显著，850℃时掺 B 至 $10^{20}cm^{-3}$，Mn 的溶解度与它在本征硅中的溶解度相比增加了 10 倍。而在 700℃溶解度增加了 2 个数量

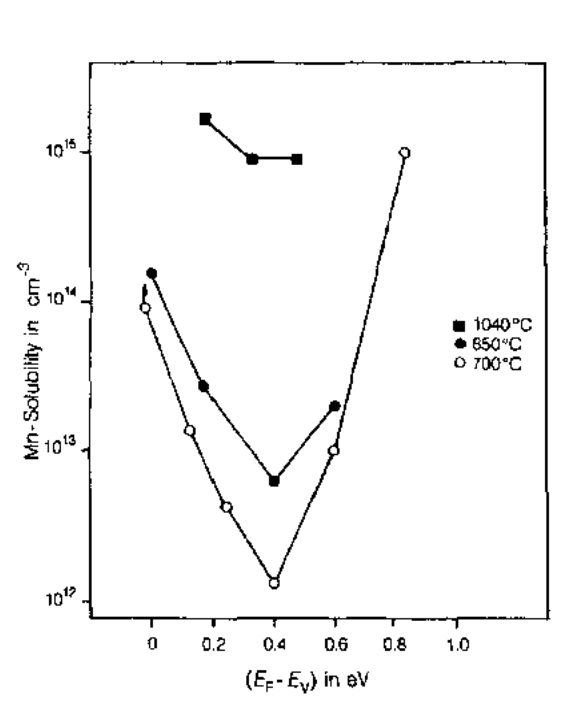


图 11-9 不同温度下$[Mn]_{eq}$与费米能级的关系。1040℃(■)，850℃(●)以及 700℃(○)。数据来自 Gilles 小组(1990a)。费米能级由 Ehrenberg 近似计算得出(Ehrenberg，1950)

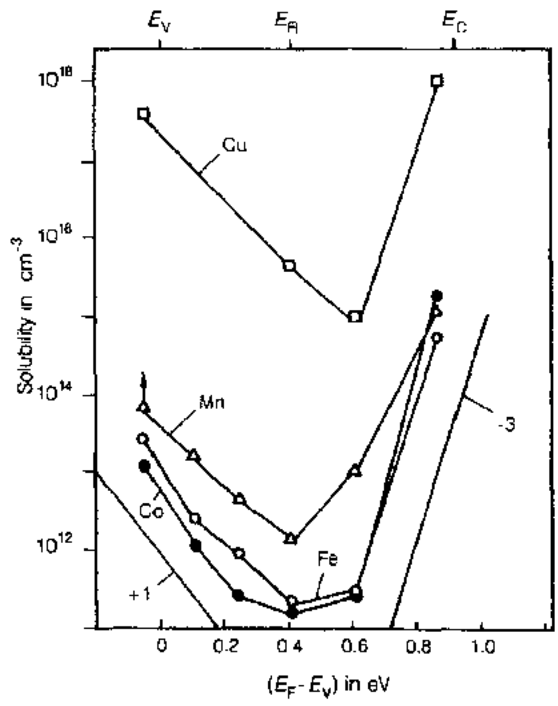


图 11-10 700℃时 Cu、Mn、Fe 和 Co 的溶解度与费米能级的关系，证实了电子能量贡献对分溶解焓 $\Delta H_M^{(Si)}$。图中标出了带一个正电荷(1+)和 3 个负电荷(3—)的曲线斜率(Cu 数据来自 Hall 和 Racetter，1964；Mn、Fe 和 Co 的数据来自 Gilles 小组，1990a)

级。掺 P 至 $10^{20}cm^{-3}$,溶解度的增加甚至达 4 个数量级。Co 和 Fe 都观察到了相同的影响(Gilles 等,1990a),800 C以上本征硅中这些填隙式杂质呈中性并且在 700 C掺 B 和 P 时溶解度显著增加。

对 Cu(从 Hall 和 Racette 数据 1964),Co、Fe 和 Mn 来说,对分溶解焓 $\Delta H_{M}^{(Si)}$的电子贡献十分相似,如图 11-10 所示,这些 3d 元素在掺 B 的 Si 中溶解度增加,这主要是由单个带正电的物质造成的,在掺 P 的硅中多个负电态也包括在内。

有趣的是,掺 P 硅中 Cu 的溶解度首先降低然后才增加,这清楚地表明 700 C和 600 C时本征硅中 Cu 是带正电的(Hall 和 Racette,1964),因此 Cu 溶解度中的有一部分溶解焓 Q_{Cu}(见 11.2.1 节)确实是电子引起的。

• p. 557 •

11.3.3 扩散

尽管 11-10 图中的溶解度数据清楚表明 700 C时荷电物质形态是非本征硅中的主要缺陷,但他们不可能测定各种杂质各自占据的晶格位置。在 $M_i^{(+)}$ 和 $M_i^{(0)}$ 或 $M_i^{(2-)}$,$M_s^{(2-)}$ 和 M_iP 之间作出判断是不可能的。

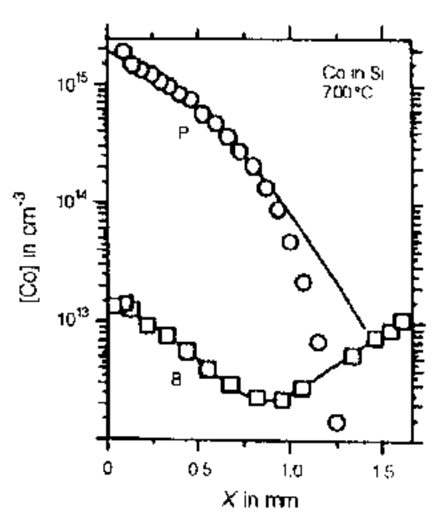


图 11-11 Co 在硅中的浓度分布显示掺杂物质(取表面浓度)对溶解度和 Co 在 700℃时的扩散的影响:8×10^{19}B-atoms/cm^3,$t_{diff}=9$min(□),1×10^{20}P-atoms/cm^3,$t_{diff}=7$d(○)。请注意 700 C时 Co 在本征硅中的溶解度是 2×10^{11}Co-atoms/cm^3(Gilles 小组,1990a)

然而,通常已认为 3d 元素的填隙形态比替位形态以及与浅能级杂质配对时更具有流动性。过渡金属杂质的输运决定于经过填隙位的扩散,因此测量掺杂对过渡元素扩散系数的影响可以提供识别杂质是否占据晶格位的有价值的信息。Hall 和 Racette(1964)报道 Cu 在本征硅中和掺 B 硅中的扩散很快,但在掺 P 和 As 的硅中强烈受阻。

从图 11-11 中更详细地对 Co 在硅中的情况进行分析。图中表示出了 700℃时掺杂对溶解度(看作是表面浓度)和扩散系数的影响。注意本征硅样品在各扩散时间范围内 $2\times10^{11}cm^{-3}$的浓度即已饱和。在本征硅和掺 B 硅中,9 分钟退火足以使硅样品饱和(扩散从样品的两边开始),但是在掺 P 样品中达到相似的深度需要几天时间(仅从样品的一侧扩散)。

Co 和其它 3d 元素的扩散系数列于 11-6 表。对目前已研究的所有 3d 元素(Cu,Co,Mn 和 Fe)趋势是一样的:

• p. 558 •

表 11-6 700 ℃时 3d 过渡元素在本征和非本征硅中的有效扩散系数 D_{eff}的比较

掺杂浓度 (cm^{-3})	D_{eff}(cm^2/s) Mn	Fe	Co	Cu
P: 1×10^{20}	$<4\times10^{-11}$	4×10^{-11}	2×10^{-9}	$<10^{-8}$
P: 8×10^{14}	7×10^{-8}	4×10^{-7}	1.1×10^{-5}	
B: 8×10^{19}	$>2\times10^{-8}$	2.4×10^{-7}	2.3×10^{-6}	3×10^{-5}

(1) 掺P硅溶解度增加的同时有效扩散系数强烈下降。

(2) 掺B硅溶解度增加而对扩散系数影响不重要。

(3) 趋向更高温度时，对Co，Mn和Fe来说，电子对溶解度和扩散的贡献逐渐消失。

11.3.4 高温电子结构

为了确定带电态和杂质形态，必须进一步用适当的实验技术将不动形态进行分类。在Hall和Racette的早期著作中(1964)他们解释了Cu在非本征硅中的溶解度和扩散数据，认为掺B硅中Cu为带正电的填隙形式和在掺As和P的硅中Cu是带3价负电的替位形式。Meek和Seidel(1975)提出替位式的Cu和P(As)配对在能量上是合理的，并且在掺杂P(As)的溶解度中是主要组分。

对硅中Co，Gilles等人(1990a)的实验显示这种配对反应事实上已发生。用Mössbauer谱，作者确定了掺P硅中溶解度增加的两种固定形态。一种具有立方对称性，另一种在金属杂质位处有一个电场梯度，这两种物质在退火时相互变化。掺杂浓度为10^{20}P-atoms/cm^{3}的硅中的立方与非立方物质的浓度比r表现出Arrhenius型特征：

$$r = 4.2 \times 10^{-7}\exp(1.5\text{eV}/k_B T) \tag{11-13}$$

对上述实验一致的解释是有两种不动形态物质表现为立方和非立方对称，分别是替位式的Co(Co_s)和它与P的配对(Co_sP)。从方程(11-13)可以计算出700℃时这些配对的浓度为溶解度的96%，600℃时则超过99%。考虑到与P配对，替位式的Co在700℃高掺杂P的硅中至少带二价负电。

在重掺B的硅中，Co的室温Mössbauer谱表明有Co_iB对的谱线特征(Berghole1983)。然而，不能得出700℃时这种材料主要缺陷是Co_iB的结论，因为Co_i的高迁移率，它可能在淬火期间形成这种配对。在这种境况下，不动形态如M_sP，M_s或M_iB等不可能直接从费米能级和溶解度的关系$[M]_{eq}(E_F)$中得到填隙杂质的电荷态。然而，却能从费米能级和溶解度扩散系数的乘积关系$[M]_{eq}(E_F)\cdot D_{eff}$中分离出填隙杂质的电子贡献。这种溶解度可以分成可动与不可动两部分，前者是不同荷电的填隙形态的浓度总和：

· p.559 ·

$$[M^{(mob)}]_{eq} = \sum_{\sigma}[M_i^{(\sigma)}]_{eq} \tag{11-14}$$

后者是替位形态和像M_iB-或M_sP-的配位对以及它们各种电荷态的浓度总和：

$$[M^{(im)}]_{eq} = \begin{cases} \sum_{\sigma}[M_s^{(\sigma)}]_{eq} + \sum_{\sigma}[(M_iB)^{(\sigma)}]_{eq}, \text{掺 B 硅中} \\ \sum_{\sigma}[M_s^{(\sigma)}]_{eq} + \sum_{\sigma}[(M_sP)^{(\sigma)}]_{eq}, \text{掺 P 硅中} \end{cases} \tag{11-15}$$

实验证实了所谓的不动形态对溶解度是有贡献的，但不是对$[M]_{eq}\cdot D_{eff}$，也就是

$$\sum_{\sigma}[M_i^{(\sigma)}]_{eq} \gg \sum_{\sigma}[M_s^{(\sigma)}]D_s^{(\sigma)} + (\text{M 复合物的各项}) \tag{11-16}$$

因此溶解度和扩散系数的乘积可以表示成：

$$([M^{(mob)}]_{eq} + [M^{(im)}]_{eq})D_{eff} = [M]_{eq}D_{eff} = \sum_{\sigma}[M_i^{(\sigma)}]_{eq}D_i^{(\sigma)} \tag{11-17}$$

在两种电荷态0和+1的简单情况下，方程(11-17)可以简化为

$$[M]_{eq}D_{eff} = [M_i^{(0)}]_{eq}D_i^{(0)} + [M_i^{(+)}]_{eq}D_i^{(+)} = [M_i^{(0)}]_{eq}D_i^{(0)}\left\{1 + \exp\left(\frac{G^* - E_F}{k_B T}\right)\right\} \tag{11-18}$$

如果填隙位是中性的，随费米能级的漂移，乘积保持恒定，如果填隙形态带正电，它随费米能级位置的移动呈指数变化。$\widetilde{G}=G+k_BT\ln D_i^{(+)}/D_i^{(0)}$，式右边是填隙形态的施主能级 G 经过带正电和中性形态的扩散系数比修正后的能级，若扩散系数比为 1，则 $\widetilde{G}=G$。

表 11-7 列出了 700 ℃和 800 ℃ Co 的溶解度和扩散系数的乘积 $[M]_{eq}\cdot D_{eff}$。掺 B 后乘积增加了 10 倍，而掺 P 的则乘积不变。这为填隙式 Co 是深施主能级提供了清楚的证据。这种分析应用于 Mn 和 Fe，已导出相同的结论。

表 11-7　700 ℃和 800 ℃时 Co 在硅中的总溶解度以及与有效扩散系数 D_{eff} 的乘积

掺杂浓度	$T=700$ ℃		$T=800$ ℃	
(cm^{-3})	$[Co]_{eq}^{tot}(cm^{-3})$	$[Co]_{eq}^{tot}D_{eff}(1/cms)$	$[Co]_{eq}^{tot}(cm^{-3})$	$[Co]_{eq}^{tot}D_{eff}(1/cms)$
$[P]=1\times10^{20}$	1.8×10^{17}	3.6×10^{6}	4.5×10^{14}	5.4×10^{7}
$[P]=8\times10^{14}$	4×10^{11}	4.4×10^{6}	5.1×10^{12}	8.4×10^{7}
$[B]=8\times10^{19}$	1.5×10^{13}	3.4×10^{7}		

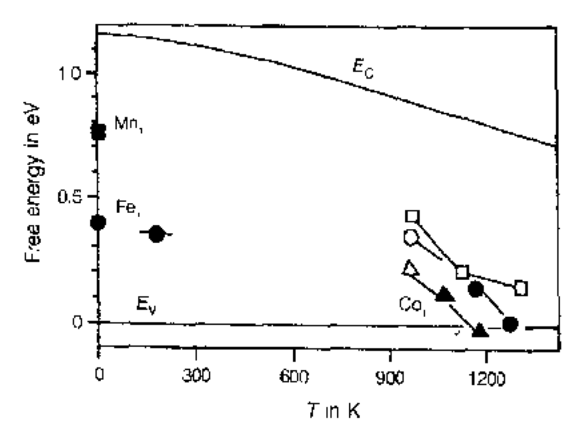


图 11-12　经带正电和中性电荷（空心标记）形态的 Mn_i、Fe_i 和 Co_i 在硅禁带中的扩散系数比修正的施主能级 G（实心标记）和 G 值与温度的函数关系。低温时数据由 DLTS 得到，高温时数据利用公式 11-16 对溶解度和费米能级的分析得到（参照 Gilles 等，1990a）

• p. 560 •

图 11-12 表述了深施主能级相对于价带边的位置分析。1000K 以上，各种杂质形态的施主能级向价带的移动比向导带边 E_C 的移动更加剧烈。与低温相比，高温时大的电离熵被认为是一个新点缺陷结构出现的证据。因此有实验证据表明高温时点缺陷的结构变得不稳定，这可能类似于 Seeger 和 Chik（1968）所猜测的硅自填隙的一种不稳定性，很明显不能用低温时的能级外推得到高温扩散时的能级。

11.4　硅中 3d 过渡元素的淀积

11.4.1　引言

硅中金属硅化物的淀积是现代器件工艺中最严重的问题之一。这部分是由于大多数金属硅化物具有金属导电性（Murarka，1983），因此位于器件有源区的金属硅化物的淀积（例如在 pn 结）可能会造成短路而导致器件的破坏。除此之外，还推断 Si/SiO_2 界面处的过渡金属粒子加速了 SiO_2 的分解反应 $Si+SiO_2\Leftrightarrow2SiO\uparrow$，导致了局部氧化层的减薄，因此造成了差的栅氧化物质量（Lieheretal.，1988a、b）。更有甚者是在层错缺陷或位错等形成时，淀积被看作是这些较大缺陷引发的最合适的位置（见 Kolbesen 等人的评论，1989），这些方面将在本章 11.4.3 节中讨论。

从更基本的观点来看，硅中 3d 元素可以用作模型系统来研究过饱和情况下弛豫现象

是如何发生的。硅的 3d 元素溶液过冷会导致深度过饱和。结果 3d 元素淀积时伴随着化学自由能大量增加(见下面)。

如 11.2.1 和 11.2.2 节中所述,硅中有些 3d 过渡元素(主要是 Co、Ni 和 Cu)呈现出小的固熔度,其分焓在 1.5eV 到 3.0eV 之间,以及有高的扩散系数(填隙式),此时其迁移焓低至 0.4eV。正是这些性质的组合有利于形成淀积,甚至在高温快速淬火过程中也会发生。实际上,应用高冷却速率,3d 元素从 Ti 到 Fe 都可以保持在填隙位,而 Co、Ni 和 Cu 在淬火过程中或淬火后立即淀积。

• p.561 •

为对淀积现象有详细的描述,读者请参阅本册第 5 卷第 4 章(Wagner 和 Kampmann,1991),像这些作者一样,我们把系统 Gibbs 的自由能 G 近似为它的自由能 F。为了阐明上述 3d 元素性质在硅中的作用,考虑由于 n 个金属原子形成淀积物时的自由能的变化 $\Delta F(n)$:

$$\Delta F(n) = - n\Delta f_{chem} + \Delta F_s(n) \tag{11-19}$$

其中,$n\Delta f_{chem}$代表化学自由能的增量,Δf_{chem}经常被称为淀积的化学驱动力(Wagner 和 Kampmamn,1991),$\Delta F_s(n)$包括降低自由能增量的这种能量的贡献(例如界面能,结合应力)。后者与淀积物的尺寸、形状以及其中所含的原子个数 n 有关。方程(11-19)经常用来计算临界核中所含的原子个数 n^*。它由 $\Delta F(n)-\Delta F(n^*)$的最大正值给出,它又被称为成核势垒。

为了评价方程(11-19),必须估计 Δf_{chem},对一给定的温度、压力以及二元合金的组分时,若 1 相和 2 相之间已平衡,暗示各相间相同元素的化学势一样。检查 M:Si 类的许多二元相图,表明低于共晶点 MSi_2 型的金属间化合物(ic)有可能由淀积形成,而 Cu 例外,它的化合物形式为 Cu_3Si(Hansen 和 Anderko,1958)。

图 11-13 画出了两种相 1(Si)和 2(ic)的自由能曲线。金属 M 在硅中的平衡浓度 $[M]_{eq}$由自由能曲线F^{Si}和 F^{ic}的共同切线决定。对起始浓度$[M]_0$,由淀积物保持平衡,其淀积组分分别由图示的 F^{Si}和 F^{ic} 在$[M_0]$和$[M]'$点上的平行切线求得。在过饱和溶液分解造成的自由能的变化可以通过$[M]=[M]'$组分处的 F^{ic}到 F^{Si}的切线垂直距离测到(如 Hansen,1978),图中 Δf_{chem}即为每个金属原子化学自由能的增量。为了估算 Δf_{chem},假设淀积物的组分是硅化物(而不是$[M]'$),牢记 3d 元素在硅中的浓度远远低于 100ppm,Δf_{chem}的一个很好近似为

$$\Delta f_{chem} = k_B T \ln (a_M([M]_0)/a_M([M])_{eq}) \tag{11-20}$$

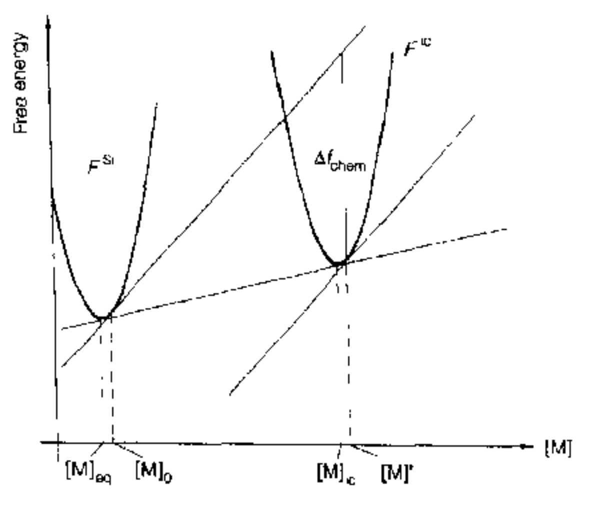


图 11-13 硅和硅化物的自由能曲线,用来计算由淀积导致的化学自由能增量 Δf_{chem}。注意因$[M]_0$和$[M]_{eq}$低于 100ppm 而$[M]_c$为 30%,图中位置并不代表实际值

其中,$a_M([M]$是给定浓度$[M]$的硅中金属原子的活度,$[M]_{eq}$为金属原子和硅平衡时的溶解度。对一规则溶液,在这种模型中,活度可以用浓度代替,即

$$\Delta f_{chem} = k_B T \ln([M]_0/[M]_{eq}) \tag{11-21}$$

· p. 562 ·

假定硅晶体中在温度为 T_s(设 1100℃),现在冷却至 $T<T_s$. 一个 3d 过渡元素(例如 Co)达到饱和,淀积产生的化学驱动能量为 Δf_{chem}。

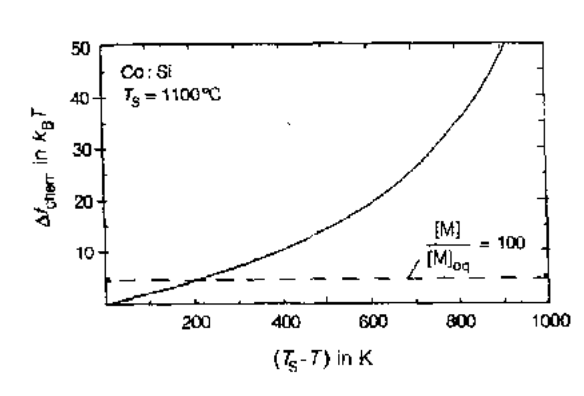


图 11-14 Co 在硅中溶液在温度 T_s=1000℃饱和时,化学驱动力 Δf_{chem}与过冷温度(T_s-T)的关系;水平虚线表示金属系统中的最大的过饱和的化学力 Δf_{chem}

图 11-14 给出了 Δf_{chem}与过冷温度(T_s-T)的关系。在 1100℃时 Co 在硅中饱和,淀积物为 $CoSi_2$。为了阐明硅中 3d 元素与一般金属-金属二元合金的基本不同,给出了 $[M]_0/[M]_{eq}=100$ 时的 Δf_{chem}。相当于金属系统中可达到的最大过饱和度,可见仅 215K,这个 Δf_{chem}值就使得溶液过冷。进一步降低温度驱动力将达到几十 k_BT。根据方程(11-19),这意味着更大的 $\Delta F_s(n)$值都可以存在,只要将溶液冷却到足够低的温度。因此,硅中各种结构形貌和可能是非平衡态的组分都可能在 3d 元素的淀积过程中形成,因为甚至在室温下这些金属原子也是可动的。

在经典成核理论中,成核过程中的能量变化和动力学是分开考虑的,也就是说,方程(11-19)的关系首次用于计算核势垒,然后溶质原子的动力学性质(扩散系数)用于估算成核速率和淀积物的生长。如 Si : M 这么大驱动力的系统,这种处理方法显然不够。在最近的论文中,Bené(1987)提出金属薄膜在硅衬底上反应形成硅化物时,能量衰减率最大化而与最小自由能无关。下面一节中我们可以看到,与硅中 3d 元素淀积有关的一些现象支持 Bené 的猜测,也就是说能量变化和动力学相结合的论点决定了淀积物的结构(Seibt,1990)、形貌(Utzig,1988;Seibt 和 Schröter,1989)或者组分(Baumann 和 Schröter,1991)。这很容易导致弛豫路径的选择,进而导致所谓的非平衡态形成的"动力学决定"论(SeibtandSchröter,1991)。

11.4.2 实验观察

· p. 563 ·

20 世纪 60 年代人们就认识到高温退火以后冷却至室温,随后择优腐蚀,当用点光源照明并从非反射的方向观察时,发现硅晶片通常显得发亮(如 Pomerantz,1967),这种现象叫"雾",是入射光从成片的小腐蚀坑(又叫作"s 坑")产生的散射。若故意将硅晶片受过渡金属填隙式的玷污或用不锈钢镊子夹样品时也会发现"雾"(如 Hill,1981)。Graff(1983)表明雾的出现强烈依赖于高温处理后的冷却速率,他也发现导致雾形成的金属是铁、钴、镍、铜、钯和铑。高冷却速率不会完全阻止雾的形成,而铁例外,它在淬灭后没有雾的出现。Seibt 和 Graff 用透射电镜(TEM)的观察揭示了在所有情况中金属硅化物淀积是形成雾状的物质。

雾形成的基本过程图示于图 11-15:在 $T=T_0$ 温度时具有一个快速扩散的 3d 元素均匀地溶于硅片中[图 11-15(a)],当冷却至 $T=T_1<T_0$,触发晶片表面开始有淀积物,而不

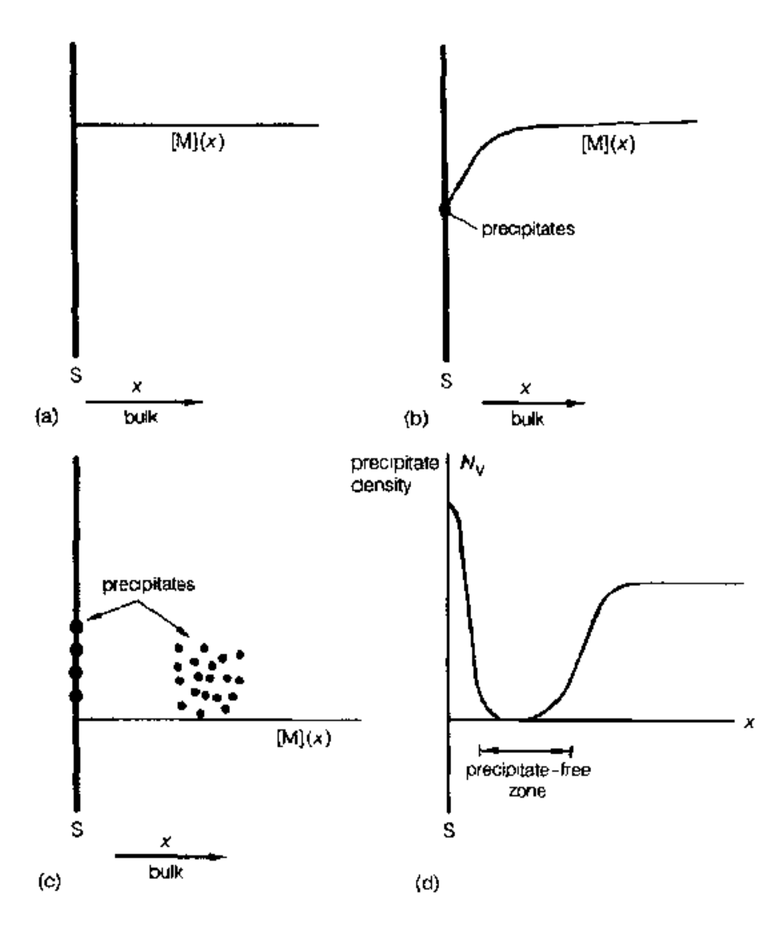


图 11-15　硅片表面(S)雾形成的基本过程;(a)到(c)中为溶解金属杂质的浓度分布([M](x));(d)中表示了淀积密度 N_V 的深度分布

是在体内[图 11-15(b)],这构成了一个指向表面的金属原子的浓度梯度,并在表面下生成一个无淀积区。当进一步冷却后,这个区域过饱和不足以使淀积物均匀成核。在更低温度 $T=T_2<T_1$,淀积核也开始形成于体内[图 11-15(c)],导致整个样品中可溶杂质的耗尽。淀积物密度 N_V 与深度的关系如图 11-15(d)所示,在高粒子密度的近表面区的下面看到一个无沉淀的区域(不要与 11.5 节内部吸收时讨论的"净化区"混淆),无沉淀区的宽度可以从淬火后(冷却速率为 1000K/s)的数微米变到慢速冷却(冷却速率<5K/s)后的几百个微米,同时在晶片体内仍旧有许多沉淀物。用择优腐蚀晶片的横断面或用 X 射线断面拓扑图可以得到像 11-15(d)所示的分布(Graff,1983)。

· p. 564 ·

为什么淀积核首先发生在晶片表面(图 11-15a)的原因仍没有澄清,有人提出冷却过程中产生的温度梯度导致表面过饱和(Graff,1983)。然而,晶片表面(通常为 Si/SiO_2 界面)也能提供择优的核位,这核位好像是雾析出的主要原因(Seibt,1990)。

我们将在 11.5 节中讨论雾形成的问题,因为这个现象常与弛豫引起的吸收现象相竞争,因此雾的密集度可以用作吸收效率的定性手段测试(Graff 等,1985;Falster 和 Bergholz,1990)。

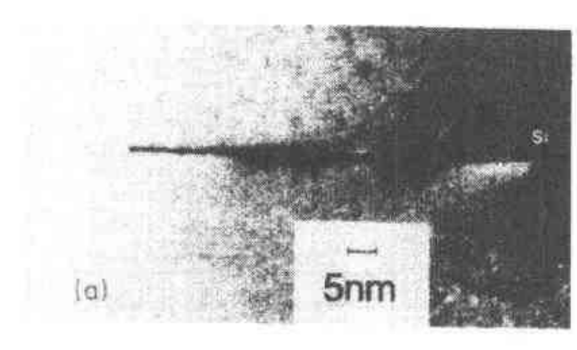
现在简要地讨论适于 3d 过渡元素淀积的实验该如何设计。TEM 是结构分析可利用

的惟一实验技术。然而在金属-金属分解研究中密度至少有 $10^{17}-10^{18}cm^{-3}$,硅中 3d 元素淀积物密度特别小,比前者至少小 5 个数量级。从上述雾形成的过程来看,显然最要关心的事是用哪一部分硅样品制成 TEM 的箔膜,而这当然是用硅片的横断而最佳。第 2 个必须控制的参数是可溶金属原子的起始浓度。这可以用类似于中子激活分析技术直接测量浓度得到,或者用文献中已知的溶解度的实验条件得到。后者是用内扩散法,在晶片表面用蒸发或溅射的方法淀积几层金属原子的薄膜然后向内扩散(Weber,1983)。因宏观空间分布与淀积物大小、形貌和组分都是严格依赖于观察下的 3d 元素扩散后的冷却速率,这个参数的重要性最大,在任何快速扩散杂质的淀积研究中都有详细说明。

然而由于工艺上的重要性,大多数研究都在适合于器件制造的条件下做实验,将样品慢冷却至室温(<10K/s)可以观察到位于晶片表面的淀积物,而通常不知道金属杂质的起始浓度。因此从基本观点来看这些研究在使用上有一定的局限性。

• p.565 •

下面,我们将一方面描述与镍和钴另一方面与铜有关的现象,可以见到镍和钴淀积时几乎没有体积的变化,并且通过淬火形成亚稳态粒子形貌。而对铜,当从高温快速冷却时淀积物有明显的体积膨胀,导致形成类似亚稳态类的堆垛层错的缺陷。这两种观察按照 Bené 的假说讨论之。



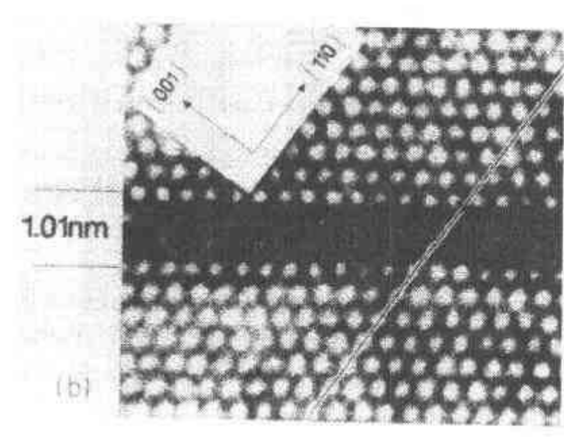


图 11-16 (a)高温快速淬火后得到的 $NiSi_2$ 片晶的高分辨率电子显微镜图;(b) 放大的细节显示在片晶上下 Si 晶格存在一个相对的移位(Seibt 和 Schröter,1989)

11.4.2.1 没有体积变化的淀积:硅中的镍和钴

对钴和镍,与硅平衡的硅化物分别是 $CoSi_2$、$NiSi_2$。它们是面心立方 CaF_2 的结构,晶格常数与硅相差不到 1.2%(这些硅化物的详细描述见本册第 8 章)。硅和硅化物中的硅原子的比容几乎相等。因而与 $NiSi_2$ 与 $CoSi_2$ 淀积物形成相关的体积变化小并且粘合应力仅仅在大淀积物的情况下才是重要。因此,这两种二硅化物都在 Si{111}平面外延形成,这表明界面能量小。所有这些特性加上填隙式可溶性 Ni 和 Co 原子的高迁移率一起意味着,淀积物的成核和生长可以在低过饱和度时发生,并且形成低能结构。然而,如以下我们将见到的,这两种 3d 杂质在高温淬火是形成亚稳态淀积物。

用高分辨率的 TEM(HRTEM),Seibt 与 Schröter(1989)发现了硅中镍淀积的早期过程。在他们的实验中,850℃和 1050℃之间退火前,蒸发一层镍薄膜在样品表面,内扩散通过样品在乙二醇中淬火而终止,冷却速率大约为 500—100K/s。图 11-16a 是

在至少离表面 100μm 的样品体内得到的典型片形淀积物的晶格图像。这些片晶平行于 Si {111}平面，并且直径在 0.4 0.9μm 之间。

• p.566 •

晶格图像的分析揭示淀积物仅仅由 $NiSi_2$ 的两个{111}平面组成(图 11-16b)，这暗示这些片晶中的每一个镍原子属于淀积物与基质界面。界面的原子结构可以用图 11-16(b)的微观图形的方法测定，这种方法产生了图 11-17 所示的球和棍模型。两个{111}界面由 Si-Si 键组成，剩下的镍原子配位数为 7(与 $NiSi_2$ 体内 8 个最近邻硅原子相比)。因为这些淀积物中没有 Ni 原子是处在像低能形态的粒子所处的立方环境中，因此这些结构都是亚稳态的。上面描述的界面结构与Si{111}衬底上外延生长的 $NiSi_2$ 薄膜所得到的一致(Cherns 等,1982；见本卷第 8 章)。由于几何学的原因，具有观察到的界面原子排列的片晶引入一个如图 11-17 箭头所示的硅晶格的移位，这种移位必须由淀积物的边界位错来补偿。这些位错，具有与正常片晶倾斜 $a/4\langle111\rangle$型的伯格斯矢量，从结晶学原理可以预测该现象，并且也用常规 TEM 方法观察到了(Seibt 和 Schröter,1989)。

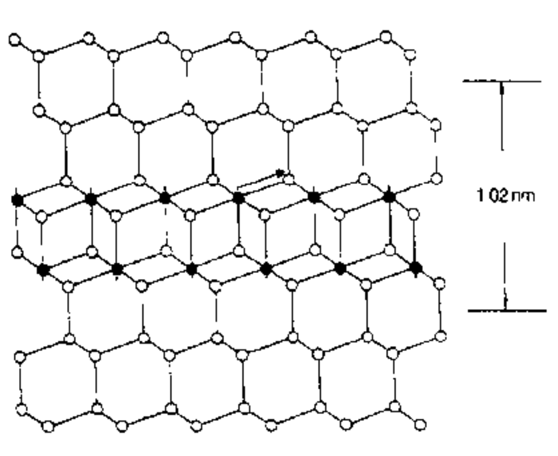


图 11-17 淬火后形成的 $NiSi_2$ 片晶的球棍模型；片晶基质界面由 Si-Si 键组成；箭头显示 Si 晶格在片晶上下的严格移位

为什么会形成这些粒子的形态？有人提出是因为它比更密集的粒子生长得更快，因为边界位错是镍原子进入淀积物中的最有效的通道(Seibt 和 Schröter,1989)，例如从金刚石结构(Si)到氟化物结构($NiSi_2$)，基本上这种过程可以看作是一个硅原子被一个镍原子所代替和这个硅原子被推到最近的四面体填隙位的过程，如图 11-18a 所示。这个过程实质上不同于填隙式扩散。在填隙式扩散中，原子从一个填隙位跳到另一个填隙位，因此人们可能会推测到 11-18(a)图中描述的过程涉及一个高势垒，它控制淀积物的生长并且导致一个小的能量衰减速率。图 11-18b 图中，显示了一个边界为 $a/4\langle111\rangle$位错的可能核芯结构，指示出位错能提供了一个歪曲的位置，在该位置更容易发生一个硅原子被一个镍原子的取代，以致于引起扩散控制的淀积。承认边界位错能以高速率将镍原子并入小晶片，则过饱和的弛豫在大直径晶片内发生的更快。在 Bené 的假说的基础上可以理解为什么观察到的沉淀物仅仅由两个 $NiSi_2${111}层组成，也就是说晶片的形成和生长实现了最大的能量衰减率。

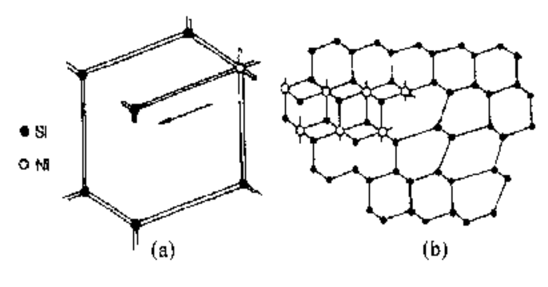


图 11-18 (a)从 Si 中形成 $NiSi_2$ 的过程：一个镍原子代替一个硅原子从而把硅原子推向四面体填隙位；(b)边界 $a/4\langle111\rangle$位错可能的核芯结构提供了易与镍原子结合的位置

• p.567 •

钴在硅中淀积的例子中，同样可以预料到类似的情况，因为 $CoSi_2$ 和 $NiSi_2$ 都是同型晶体，并且扩散速率是类似的(见图 11-2)。Mössbauer 谱(Utzig,1988)用来分离硅中不同

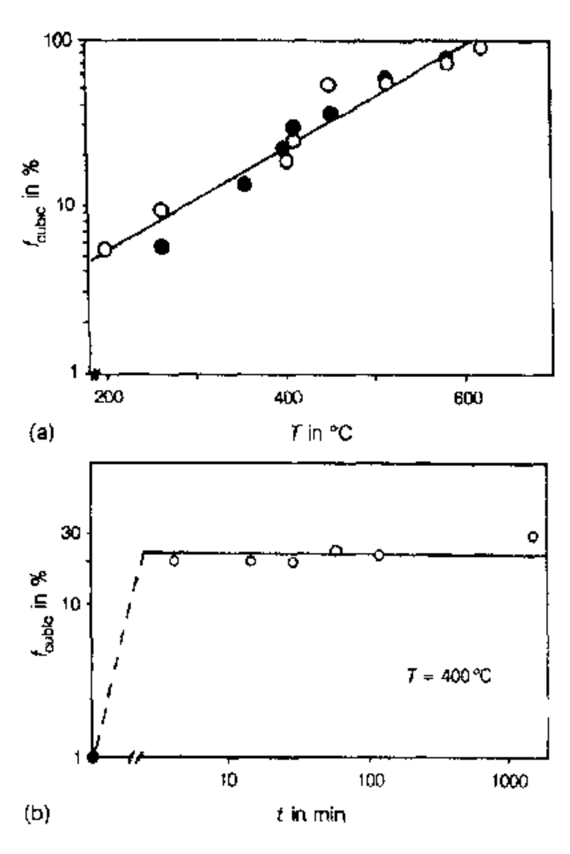


图 11-19 (a)体晶格位中钴原子分数 f_{cubic} 与退火温度的关系；(b)400℃时退火时间与 f_{cubic} 的关系(数据取自 Utzig,1988)；空心和实心圆分别表示 Cz 和 FZ 硅

淀物的行为一致(图 11-19a)。尽管给出的 Mössbauer 数据描述是一致的，上述的模型必须由 TEM 研究来证实。

从高温淬火后观察到的晶片除了边界位错的能量外还有大的表面能。因此像对钴所作 Mössbauer 谱的方法已观察到的那样，有一种相当大的驱动力使粒子达到稳定状态。

• p. 568 •

对于 $NiSi_2$ 片晶(Seibt 和 Schröter, 1989)在温度 500—900℃范围内再加退火后，淀积物的密度减少了 10—100 倍(依赖退火温度)。晶片厚度增加了同样的倍数以致于淀积物的直径大小基本保持无影响。这导致每析出一个镍原子的界面能降低了至少一个数量级。这种粒子达到稳态要有一个过程，这过程的一系列电子微观图如图钴的形态，在低掺杂 P 和 N 型的样品中，直接淬火后发现所有的 Co 原子在非立方位上，与镍在硅中的情形完全相似。这个形态物质被认为是片晶的淀积物基质界面处的钴原子，意味着在该情况下小薄片也已经形成。

再加中温(200℃－600℃)退火后，由于晶片厚度增加，观察到钴原子从非立方位转移到立方位，另外钴原子在立方位的百分率 f_{cubic} 只依赖于退火温度(图 11-19a)，而且很快达到恒定的值(例如 400℃，4 分钟，图 11-19b)。这两种观察得出这么一个结论：转换过程没有长程的扩散也会发生。也就是说，单一淀积物进行了重排是为了建立一个最小能量结构，这个结构由最小表面能(欢喜形成球形淀积物)和弹性能之间的折中值决定。后者由于内聚应变则有利于片状淀积物的形成(Nabarro，1940)。温度与硅、$NiSi_2$、$CoSi_2$ 晶格常数的关系(数据从 Murarka 处选入，1983)表示在图11-20中，$CoSi_2$ 与 Si 相对于硅的失配是随温度的增加而降低的。厚的晶片更适合于高温，它与 $CoSi_2$ 小晶片沉

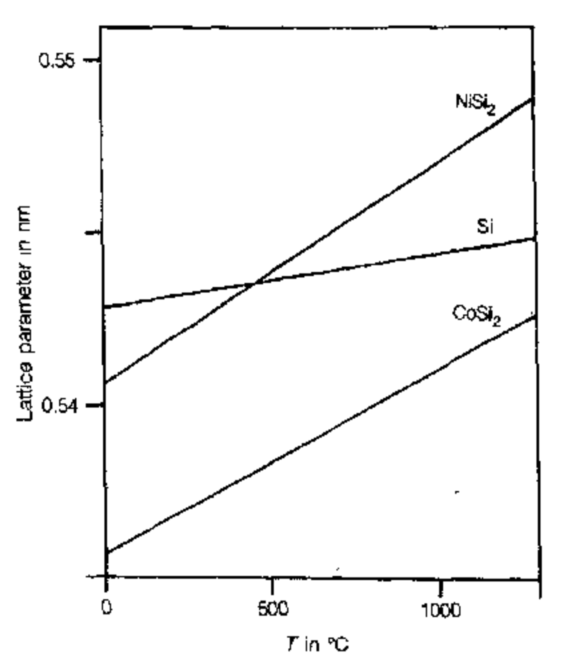


图 11-20 $NiSi_2$、$CoSi_2$ 和硅的晶格常数与温度关系(数据取自 Murarka，1983)

11-21所示。现在片晶包含$NiSi_2$与Si不同晶向关系的区域。在两种类型中,$NiSi_2$与Si共享〈111〉方向,并且要么随硅原子排列(A型),要么沿〈111〉轴旋转180°(B型),也就是孪晶。

A型和B型取向经常在{111}硅衬底外延生长的$NiSi_2$膜上可以观察到(Cherns等,1982;Tung等,1983;见本卷第8章)。图11-21(a—c)显示在$NiSi_2$晶片的边界是A型和中间是B型晶粒。在A B边界经常可以看到片晶厚度的变化(图11-21d)。对照外延生长的薄膜,很小的起始镍覆盖层都会导致B型的形成(Tung等,1983),晶片厚度与取向类型无关。相反,发现B型晶粒的百分率与退火温度有关,并且在低于800℃的温度下发生的A转换为B来解释(Seibt和Schröter,1989),然而这种行为的原因尚没有阐明。

• p. 569 •

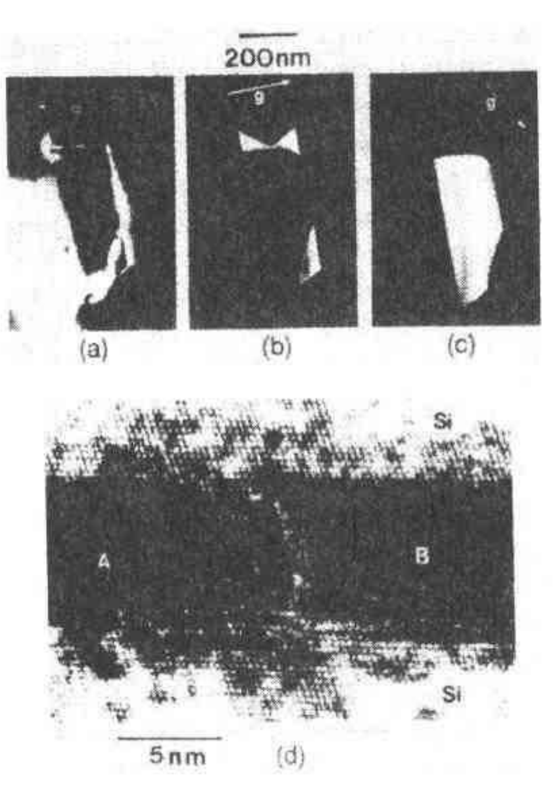


图11-21 (a)亮场TEM照片显示淬火和500℃退火后形成的斜$NiSi_2$片晶;(b)和(c)分别是B型和A型片晶;(d)A-B型边界图像,中间有一厚度变化(Seibt和Schröter,1989)

至今,仅对小淀积物作了证明,我们还未考虑基体与淀积物由于晶格失配而产生的弹性应变的影响。然而在慢冷却(冷却速率为<50K/s)条件下在含镍的硅晶片表面区观察到厚度达到100μm,直径达到100μm的片晶(Stacy等,1981;Augustus,1983a,b;Picker和Dobson,1972;Seibt和Graff,1988a,b;Cerva和Wendt,1989a;Kola等,1989)。另一个淀积物形态也观察到了,也就是变形的金字塔形(八面体、四面体的),这种金字塔形总是显示A型取向。图11-22表示出了$NiSi_2$淀积物的例子,这种$NiSi_2$淀积物严重变形,并在粒子内部产生位错,失配应力的另一部分在硅基体内产生位错而引起弛豫,这些位错常常形成紧密的闭环(见11-22中的箭头)。这些闭环已被表明为非本征性质(Augustus,1983b)。得出结论:在400℃以上形成的淀积物,它位于失配变化标志处(对比11-20图),然而必须注意这个结论仅仅对从高温慢冷却下来的情况才

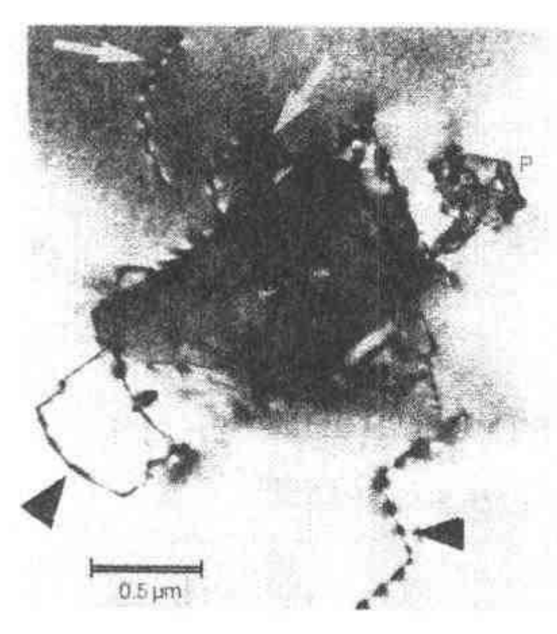


图11-22 经过高温慢冷后重度变形的金字塔形A型和B型$NiSi_2$沉积(P);晶格失配部分由硅基质中的产生的位错而引起松弛(箭头)

有效。

11.4.2.2 体积膨胀的淀积:硅中的铜

铜在硅中淀积行为的研究起于1956年,那时Dash用铜来缀饰硅晶中的位错。从那以后,作了很多的观察,这些研究大多数是由于铜在硅器件生产中是普遍存在的污染源,对工艺很重要而兴起。从TEM研究中已很好了解到,如果应用中等或慢速冷却率(Seibt和Graff给出了广泛的参考表,1988a),铜以星形粒子群的形式淀积。这个群体由小的铜硅化物粒子组成,这些铜硅化物与Si{110}或Si{001}平行的平面排列(Nes和Washburn,1971),这些平面排列四周包围有刃型位错环。11-23(a)图是一个星形结块的低放大倍数的电子显微图,显示边界位错的放大的详细图为11-23(b)。在位错环内的几乎为球形的淀积物的特征是,当用Si{220}反射时出现间距大约为4nm的Moire边纹,在污染源未知的情况下,这种"指纹"可以用来确定与Cu有关的淀积物,并具有高可信性。

• p.570 •

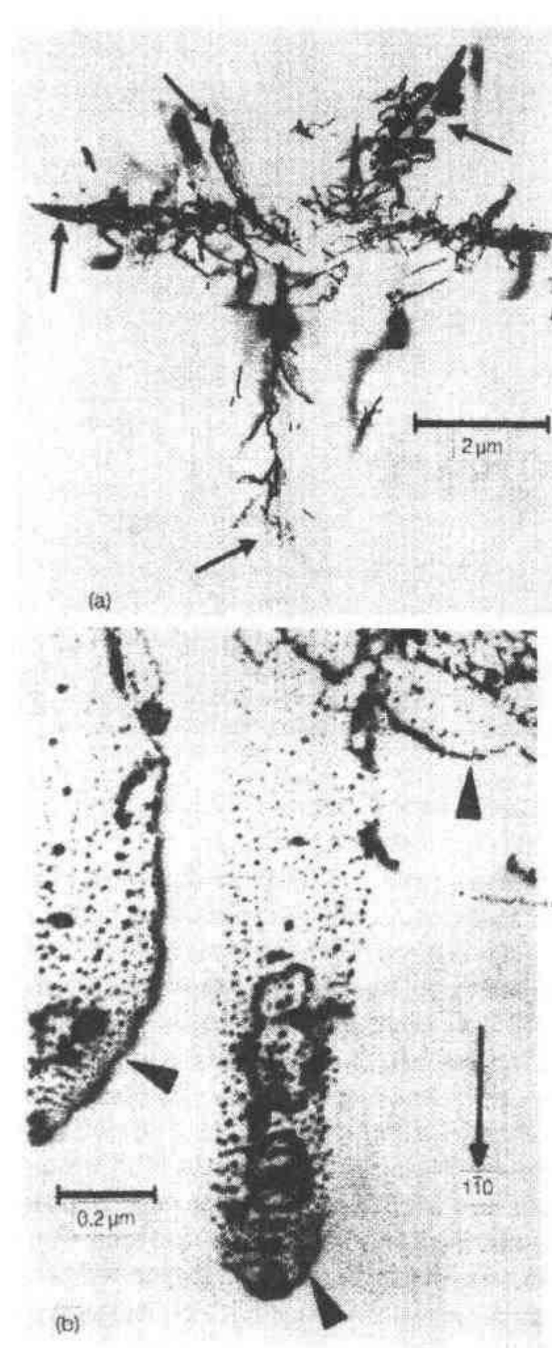


图11-23 (a)Cu粒子群的低放大倍数TEM照片;(b)放大细节显示了边界外位错圈(箭头)

20世纪70年代晚期,Nes和他的同事们发展了一种模型描述了群体生长(Nes和Washburn,1973;Nes,1974;Solberg和Nes,1978a)。这个模型基于早期观察含铌奥氏体不锈钢中NbC在堆垛层错上的沉淀(Silcock和Tnnstall,1964)。

在简要描述这个模型的基本特征之前,我们必须考虑小淀积物的组成。早期的意见认为粒子由体心立方CuSi(Nes和Lunde,1972)或面心立方CuSi(Das,1972)组成,不能在电子衍射研究的基础上得到证实(Solberg,1978;Seibt和Graff,1988a)。在使用TEM深入的研究后导致淀积物具有Cu_3Si结构的建议(Solberg,1978)。这种结构是在共晶点以下与硅达成平衡的相(见11.2.1节)。尽管还未得到证实,然而我们应该采纳Solberg的这个建议。Cu_3Si淀积物的形成,体积也膨胀约150%。这种体积膨胀的弛豫可以通过析出两个铜原子和发散一个硅自填隙(Si_I)或者通过一个空位(V)的吸收来完成。人们必须注意,下面的描述对其它淀积成分同样有效,只要Cu_3Si的析出能引起相当的Si_I发

射和空位 V 吸收。我们将讨论仅依靠 Si_I 发散而忽略从 V 吸收的过程。

• p. 571 •

在 Nes 和他同事的模型中，淀积的第一步是在位错处的粒子的成核[图 11-24(a)]。接下来 Cu_3Si 淀积物的生长导致 Si_I 的发散，这促使位错通过 Si_I 的吸收而攀移。在这个过程中，淀积物受攀移位错的拖曳，也就是图 11-24(b)中虚线所示位错的起始位置。通过用原位 TEM 的方法对 Cu_3Si 进行观察，发现了粒子拖曳现象(Solberg 和 Nes，1978b)。当 Cu_3Si 粒子长大时，它们的迁移率减小，它们间的每段位错弯成弓形，直至位错退钉为止(图 11-24c)。现在第一步的淀积过程又恢复

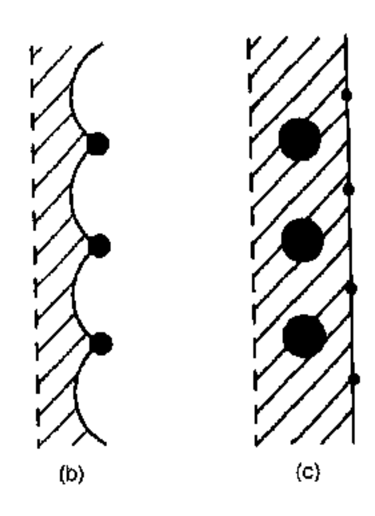
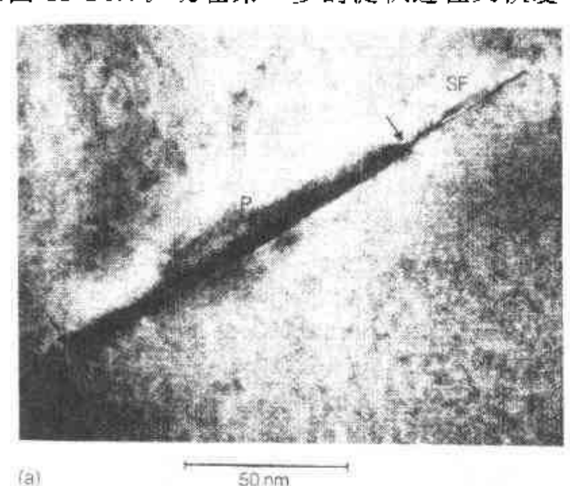


图 11-24　Cu 粒子群的生长模型(Nes，1974)；(a)位错处沉淀物成核；(b)粒子生长导致位错爬高，伴随着粒子拖曳；(c)位错未钉扎，恢复为初始情形(详见文)

产生，并且新的粒子在位错上成核。这种沉淀模型曾叫做为在攀移位错上反复成核和长大的过程，后者是一个自动催化的过程。

这个模型描述了一旦有位错存在就会形成星形群，然而悬浮区熔硅晶体实际上是无位错的，因此该模型至少和沉淀的早期过程不相符。这个问题在最近的一篇论文中用 HRTEM 观察粒子群如何成核的得到了解答(Seibt，1990)。铜扩散后样品从高温淬火(冷却速率为 1000K/s)，在样品体内区域看到了平行 Si{111} 平面的小片形缺陷。图 11-25a 是厚度为 3nm 的中心晶片的一个 HRTEM 显微照片，这种小晶片被类似堆垛层错的缺陷包围着。因为这些缺陷的晶格图象(图 11-25b)与 Frank 型堆垛层错的明显不同。另外，图 11-25b 还表明了小的 Cu_3Si 粒子。这种粒子在类似 SF 的缺陷处(箭头处)成核，已经在这些观察的基础上指出群体成核的过程模型。早期步骤示于图 11-26(a~d)，图 11-26(a)显示了一个淀积物的均质成核过程，对小尺寸粒子的体积膨胀可望用弹性应变补偿，这导致形成小片状的淀积物[图 11-26(b)]。



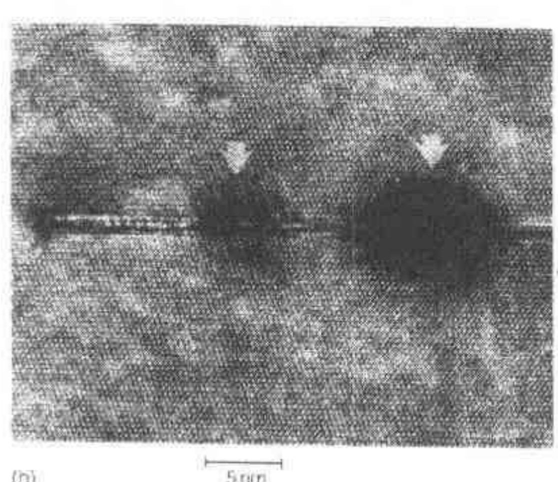


图 11-25　(a)高温淬火后与类堆垛层错(SF)有关的铜硅片晶(P)；(b)类堆垛层错和球形铜硅化物沉淀的晶格图像(箭头)(Seibt，1990)

• p. 572 •

小片形粒子的形成似乎在铜淀积的早

来很容易在硅中淀积出来。因为器件工艺过程中包括很多高温退火接着慢冷却至低温的过程，因此在硅片的近表面区域很容易发生淀积物的形成（见 11.4.2 节），这些地方也是产生器件有源区的地方。除此以外，过渡元素有一强烈的趋势来缀饰大的晶体缺陷如位错（Dash，1956；Tice 和 Tan，1976）、堆垛层错；晶粒边界（Maurice 和 Colliex，1989；Broniato-wski 和 Haut，1990）、氧（Ourmazd 和 Schröter，1984，1985）或其它过渡元素的淀积物（即 Seibt，1990）。一方面从高温冷却下来期间快速扩散金属杂质缀饰晶体缺陷的特性被开发利用在基于弛豫吸收技术上（见 11.5 节），另一方面在加工器件有源区域时，经常无意地引入晶体缺陷。如果这些缀饰的缺陷是电活性的（见下面），它对器件性能有有害影响。直至现在，仅有少数研究系统地观察了大晶体缺陷与一定杂质的相互作用，因此对一给定金属硅化物淀积物，是何种特性使晶体缺陷成为硅化物喜欢成核的地方问题，目前还未有答案。然而，从 11.4.2.2 节铜在硅中淀积行为的讨论中，很容易知道堆垛层错或位错是成核优先的地方，因为它们能够作为 Si_I 的沉阱。后一个特性不可能延伸应用到用镍和钴缀饰堆垛层错上，因为这两种元素淀积物都没有明显的体积的变化（见 11.4.2.1 节），记住在 11.4.2.1 和 11.4.2.2 节中所讲的 3d 过渡元素通过形成亚稳结构均匀淀积现象，在系统中存在晶体缺陷时，已有证据表明有另外的弛豫途径是可以理解的，包括平衡缺陷结构。这可能被认为是缺陷缀饰的根本原则。

• p.574 •

正如 11.4.1 节中所提到的，大多数 3d 金属硅化物具有金属导电性（Murarka，1983）。$NiSi_2$ 和 $CoSi_2$ 在硅上的肖特基势垒性质已有广泛研究，特别是应用电子的和结构分析的技术（见本卷第 8 章）。一些证据表明硅中金属硅化物淀积是强的复合中心，并且一些晶体缺陷的电学性质受缀饰的金属淀积物所控制（Broniatowski，1989；Broniatowski 和 Haut，1990；Maurice 和 Colliex，1989；Lee 等人，1990）。硅中晶界与大量重合位完全重新组合，并因此无电学活性（见本卷第 7 章）。在用过渡金属淀积物缀饰之后（相关的镍和铜），这些晶界作为荷电载流子的势垒，并呈现大复合行为（Maurice 和 Colliex，1989）。使用瞬态电容谱（DLTS），Broniatowski 研究了用铜硅化物粒子群体的孪晶晶界的电学性质，他假设观察到的势垒效应的起因是小球粒作为一个肖特基势垒，并依据热发射理论描述了淀积物的特性。用这个模型框架测定的 n 型和 p 型材料的势垒高度相加后等于硅的禁带宽度。这证实了这种方法有一定可信度。然而势垒高度和依赖于铜硅化物淀积物的形态有关（Broniatowski 和 Haut，1990）。用肖特基-蒙特的金属半导体接触理论是无法理解的，除非涉及不同的金属相或者淀积物和基体界面有一结构上的变化。

晶体缺陷的电学行为经常可以归之于硅化物粒子的缀饰。请注意二级缺陷，如位错或堆垛层错都可能在沉淀过程中形成，由于区分两种类缺陷的电学效应相当困难，在最近的论文中，用 SEM 电子束诱导电流的 EBIC 模型方法来研究 $NiSi_2$ 晶片的复合特性（Killer 等，1991），镍析出时没有二级缺陷形成。原来用 EBIC 测出的少数载流子扩散长度 L_D 由淀积物控制，并且符合与 N_V 有关的 $L_D=0.7N_V^{-1/3}$。更甚的是，40%的 EBIC 实验结果都说明 $NiSi_2$ 是有效的复合中心。这个观察证明了，金属硅化物的淀积物稍微缀饰大的缺陷都可能改变它们的电学性质。

由于 SiO_2 的介质特性在硅器件技术中有极大的重要性，3d 过渡元素倾向于在晶片表面（即 Si/SiO_2 界面）形成淀积物已成了一个很严重的问题。例如，人们知道铁的硅化物淀积物降低了双极型晶体管结的反向击穿特性（Cullis 和 Katz，1974；Augustus 等，

1980)。下面，我们将着重注意硅化物淀积物对硅氧化物性能的影响。

• p. 575 •

已经表明涉及 SiO_2 薄膜介质质量的主要问题之一是，SiO_2 局部分解成 Si 和易挥发的 SiO(Rubloff 等，1987)。这种分解反应的催化剂是金属杂质或 Si/SiO_2 界面缀饰的堆垛层错(Liehr 等，1988a，b)。在一系列的 TEM 研究中，Honda 和他的同事们证实了位于 Si/SiO_2 界面的镍、铜，尤其是铁硅化物淀积物导致了低的击穿电压，这种影响从镍到铁依次增加(Honda 等，1984，1985 和 1987)，直到最近，TEM 的横断面图才揭示了铜硅化物淀积物位于 Si/SiO_2 界面并凸向 SiO_2，因此减薄了氧化层(Werdt 等，1989；Cerva 和 Wendt，1989b)，这引起了 MOS 器件氧化物栅的质量下降。

相反，Si/SiO_2 界面的 $NiSi_2$ 晶片不会生长到氧化层中去，这与高击穿电压有关(Cerva 和 Werdt，1989a)，这样，证实了硅化物淀积物的生长行为和器件工艺中的电学影响可能有紧密的联系。

11.5 硅中 3d 过渡元素的吸杂

11.5.1 吸杂机制简介

吸杂意味着通过输运把杂质从器件有源区移到晶片上预先设计的区域或蒸发除去杂质，后者定义为化学吸杂，它通过气相与过渡元素形成易挥发的化合物，利用原子(如 Cl)轰击硅表面的方法(见 Shimura 最近的评论，1988)。吸杂的定义排除了钝化作为技术，因为钝化情况下，不是杂质扩散，而是和外加的杂质形成一个无电活性的复合体(见硅中氢的评论，Pearton 等，1987，1989)。

• p. 576 •

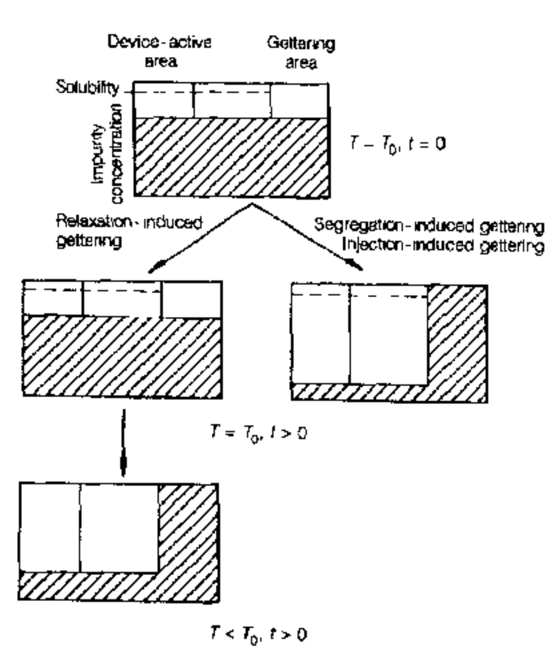


图 11-28 图示解释了硅片中有源区和吸杂区之间的吸杂机理。吸杂区位于硅片体中(内吸杂)或硅片背面(外吸杂)，斜线区域表示杂质沾染区。在温度为 T_0 的退火过程中金属杂质原子各向同性地向硅片表面扩散直至溶解度极限(上图中点划线)。对分凝和注入产生吸杂(右边支图)，金属杂质的在分布在高温退火过程中发生；而对弛豫引起的吸杂(左边支图)，在杂质浓度低于溶解度时并不很有效。在冷却过程中($T<T_0$)金属杂质主要在吸杂区淀积，包括从体内向吸杂区的扩散

基本上，有两种吸杂技术可以信赖，为了阐述方便，我们把硅片分成器件有源区(晶片的正面)和吸杂区。它可能在晶片的背面(外部吸杂)或晶片的内部(内部吸杂，见 11-28 图上端)，一种吸杂机制需要金属杂质的过饱和(示于 11-28 图左端)，加上足够的扩散度和高密度的异相成核位，金属杂质淀积在吸杂层而不是在器件有源区。在高温处理期间，只要金属杂质浓度低于溶解度，就没有吸杂(该溶解度是指参考相，而不一定与硅化物平衡的相)，在冷却过程中可以得到金属杂质的过饱和。吸杂层中有高密度异质成核点，只要吸杂层中比其余部分有较浅的过饱和度，就能使金属杂质沉淀其中，结果造成扩散金属

杂质的浓度梯度，正是这个浓度梯度提供决定了这种吸收的效率。我们称之为弛豫引起的吸收。因为成核点允许过饱和溶液的缓解，如果没有可利用的异相成核点，它需要很长的时间，吸杂也可能会被抑制。

另一种吸杂机制(图 11-28 右边所示)金属杂质不需要在硅中过饱和。这种机制是在高温处理期间，吸收层中能收集金属杂质而且使硅中杂质浓度大大低于溶解度，这种吸杂行为可能会来自吸杂层中金属杂质的溶解度的增加或新金属化合物的稳定化(Seibt 等，1975；Lescronier 等，1981；Cerofolini 和 Ferla，1981)，这就是以下称之为分凝引起的吸杂。另一种可行的高温处理方法是基于金属杂质与其它扩散流如硅自填隙(Si_I)的耦合。这些过程必须用不可逆的热动力学来描述，并且可以想象为替代位溶解的金属杂质与 Si_I 的耦合。这种机理也被称为注入引起的吸杂。这些概念被引入来解释磷扩散吸杂(Schröter 和 Kühanapfel，1990)。经常论及将许多吸杂技术分类为弛豫引起的吸收，分凝引起的吸杂或注入引起的吸杂等，是否可操作或在实验基础上是否可进行都没有讨论过。

关于硅中的吸杂技术，内部和外部的吸杂有明显的区别(有时也指本征和非本征)。外部吸杂如磷扩散(Meek 和 Seidel，1975；Lescronier 等，1981；Cerofolini 和 Ferla，1981；Shaikh 等，1985；Falster，1985)、离子注入(Meek 和 Seidel，1975)、机械磨损(Mets，1965)、多晶硅沉淀(Chen 和 Silvestri，1982；Falster，1989)等都是在外部处理后通过用非本征或本征缺陷进行的杂质吸杂。在内部吸杂的情况下，非本征和本征缺陷已经存在于原始材料或通过退火而产生并激活。

在以下各节，我们将讨论内部吸杂机理，然后描述目前最有效的外部吸杂技术，即磷扩散吸杂。

11.5.2 内部吸杂

11.5.2.1 氧淀积和洁净区形成

• p.577 •

内部吸杂的概念第一次由 Tan 等提出(1977)，用来提高因漏电流不合格的 Cz-Si 双极型晶体管的成品率，作者们讨论了在位错处的金属杂质淀积，这种位错是由硅氧化物沉淀产生(Tice 和 Tan，1976)。由于 Cz-Si 的技术重要性，用氧淀积引起的缺陷作为有效吸杂中心，已经促进了后来的大量研究，并且发现关于硅中氧的许多细节行为(最近的评论见 Corbett 等，1989)。

利用 Si 熔体与石英坩埚反应将氧掺入称 Czochralski 方法生长的单晶硅中，这种方法引入氧的典型浓度为 7×10^{17} 到 $1\times10^{18}cm^{-3}$，且这种浓度可以在±10%精度范围内调节。对典型的 1000℃的工艺温度，氧溶解度大约为 $10^{17}cm^{-3}$(Hrostowski 和 Kaiser，1959；Mikkelsen，1982a，b)。

内部吸杂利用了硅中氧化硅沉淀所产生的缺陷。这个过程与硅自填隙发散(导致堆垛层错生长)或硅基体塑变(棱形穿孔)的弛豫产生的体积膨胀相关(评论见 Hu，1981；Bourret，1986)。对内部吸杂已设计出特殊的退火循环，它允许在硅晶片体内而不是在器件有源区产生由氧淀积导致的缺陷。为了这个目的，晶片首先在一温度下处理(高于 1050℃)，

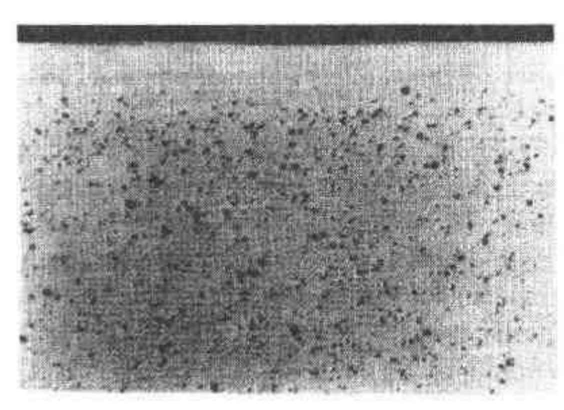


图 11-29　晶片缺陷腐蚀后的剖面图，显示出经内部吸杂后的大缺陷(放大 50 倍)。清晰可见洁净区和微缺陷(由 Wacker Chemitronic GmbH 的 Burghausen 提供)

这个温度是以阻止稳定核的形成并且允许氧从厚度为几个微米的次表面向外扩散，与硅晶体相比，这个区域内氧的过饱和在接下去的低温处理(通常为 700℃)下不足以产生氧淀积核。最后，第二次高温退火(约 1050℃)用来促使氧淀积物的生长和二级缺陷的形成。11-29 图表明了晶片横断面的择优腐蚀得到的缺陷分布，厚度为在几个微米，洁净区下面清晰可见体内的微缺陷区。

11.5.2.2　填隙位杂质的吸杂机理

快速扩散金属杂质的过饱和可以通过金属淀积物的均质成核和异质成核来弛豫，异质成核在晶体内部和晶体表面的晶体不完整处发生。

悬浮区熔硅单晶的氧含量极低以至于不能形成与氧有关的大缺陷，优先成核出现在晶片表面，可以在缺陷腐蚀后观察到所谓的雾(与 11.4.2 节相对照)。

• p. 578 •

过去内部吸杂机理的推导主要从雾的形成与腐蚀所显示的晶片内部的微缺陷分布的对应关系研究中得到(Tan 等，1977，Shimura 等，1981；Graff 等，1985，1988)，许多情况下，内部吸杂属于哪一种吸杂机理并没有确定，Colars 等(1986)提出分凝引起吸杂机理是基本机理。与氧沉淀时形成的硅酸盐将造成金属杂质溶解度比平衡硅化物的溶解度更低，然而，Graff 等(1988)可以表明内部吸收后电活性铁的数量与晶片的冷却速率有关，提供了内部吸杂为弛豫引起吸杂现象的明显证据。

因此从关于氧淀积导致缺陷的讨论中可以看到，氧淀积物、位错和堆垛层错都可能作为成核点。何种类型的缺陷是最重要的，这依赖于它的缺陷密度和每种缺陷形成金属淀积物所需的金属杂质的临界过饱和度有关。

Graff 等(1988)发现，在高温退火时，若堆垛层错消失，内吸杂效率接近于零。从这个发现他们得出结论，堆垛层错是主要的吸杂点。然而，高温时氧淀积物的密度和应变也减少了。由于这些大缺陷是相互关联的，谁是主要吸杂点的结论性确定则需要金属淀积成核点的密度和氧沉淀缺陷密度的定量分析。

Gilles 等(1990b，c)应用 Ham 的扩散限制过饱和溶液沉淀速率的理论到氧和铁淀积动力学中，确定了 $n \cdot r_0$ 的乘积(n 和 r_0 各为淀积物的密度和半径)。指数式的淀积动力学方程式中的时间常数可表示为

$$\tau = \frac{1}{4\pi D n r_0} \qquad (11\text{-}22)$$

其中，D 表示扩散物质的扩散系数。

应用(11-22)方程到氧淀积动力学中，氧淀积物的大小和密度是可以分别确定的。近似求出法是用球形沉淀物粒子和析出后半径的最大值来代入。用红外吸收谱可以测得填隙氧随着退火时间的损失，决定了 $n \cdot r_0^3$ 的乘积。Livingston 等 1984 年报道了用这种方法

计算出的氧淀积物的密度(Binns 等,1983,1984)与从应用腐蚀坑密度或小角度中子散射后得到的氧淀积物密度一致。

图 11-30 是 Cz Si 在 235℃时的铁淀积动力学图。在 700℃预退火氧析出物成核，然后在 1050℃退火 2 小时使样品被铁饱和。预退火时间越长，高温步骤后的氧淀积物密度也越大。选择快速淬火来保持铁在填隙位。填隙位铁的浓度由 EPR 确定。

通过变化温度，发现淀积动力学是由 0.7eV 的激活焓热激活的，它与填隙位铁的迁移势垒一致。因此应用 Ham 理论模拟扩散限制淀积是可取的。

氧和铁析出时间常数的分析见表 11-8 所示。用已知扩散系数值和时间常数的测量值代入到(11-22)方程中求出氧和铁的 $n \cdot r_0$。发现不同退火条件铁和氧淀积物的 $n \cdot r_0$ 全部相同。另一个显著的特征是 Cz 硅从一开始就是指数式的淀积动力学，这在 FZ 硅中没有看到。这表明 Cz 硅中正在生长的 Fe 淀积物的 $n \cdot r_0$ 与退火时间无关。从这些现象，Gilles 等(1990b)得出结论：

(1) 氧淀积物是铁淀积的成核点。

(2) 铁淀积动力学由氧粒子的 Si/SiO_2 界面决定。

表 11-8　密度 n 半径 r_0 的氧沉淀(由填隙氧缺失，公式(11-22)计算得到)和 Fe 沉淀的成核点(由 235℃时 Fe 沉淀的时间常数计算得到)的比较。Fe 沉淀经热处理(700℃,4h(32h,128h)和 950℃,4h(1050℃,2h))

预退火时间	扩散温度			
	950℃		1050℃	
(h)	nr_0(O) (10^4cm^{-2})	nr_0(Fe) (10^4cm^{-2})	nr_0(O) (10^4cm^{-2})	nr_0(Fe) (10^4cm^{-2})
1	8.6	5.9	<2	0.76
32	25	18	1.1	1.8
128	75	41	29	28

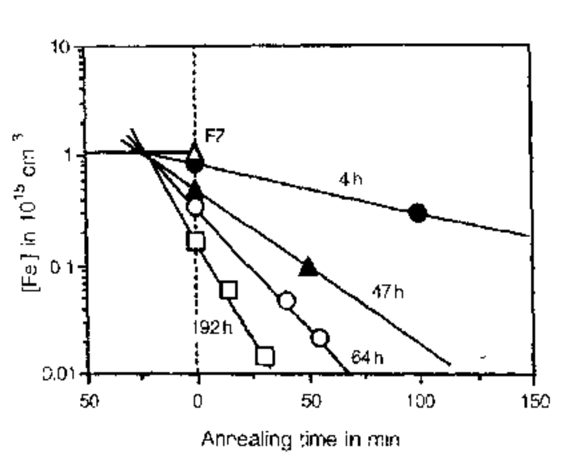


图 11-30　经过热处理(700℃,4 小时(47 小时、64 小时、192 小时)和 1050℃,2 小时)以及淬火后 235℃时 Fe 在硅中的淀积动力学。FZ 代表了氧浓度低于 FTIR 探测极限的悬浮区熔硅。其它数据来自 Cz-Si([P]=1.5×10^{15}atoms/cm^3,[O_i]=1.1×10^{18}atoms/cm^3(IOC88 标准),[C]=1.5×10^{15}atoms/cm^3)。700℃时的预退火处理时间标于图上

这些结论在 200℃到 300℃范围内是正确的。然而，对有效的内部吸杂，上述过程必须在 500℃以上发生，因为 Fe_i 需要足够高的迁移率以扩散离开器件有源区域。从高温低温铁淀积动力学的详细分析，Gilles 等(1990a,c)证实了在内吸杂条件下(高温对应着 Fe 淀积的低驱动力)这些结论也同样是正确的。正如从图 11-30 所示，当以 1000K/s 的速率淬火到室温，Fe 浓度表现出与低温淀积动力学有关联：Fe 淀积动力学越快，淬火时 Fe 浓度越低。外推这些数据得到的交点和 Fe 在 Si 中的溶解度相同的浓度处，可得到结论，即不同预退火 Cz-Si 中 Fe 的溶解度没有变化，但在淬火期间淀积了不同百分率的 Fe。

• p. 580 •

Falster 和 Bergholz(1990)最近论述了氧淀积物在内吸杂中的作用。他们发现了氧淀

积物量非常小，而内吸杂仍旧明显有效。对如此小的淀积物，不期望有堆垛层错和位错。

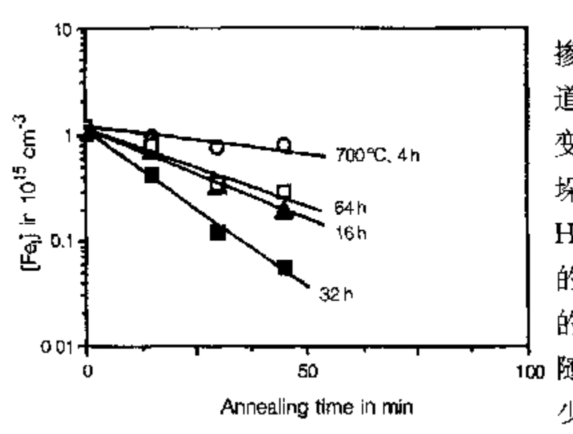


图 11-31 经过热处理（700℃，4 小时（16 小时、32 小时、64 小时）和 1050℃，2 小时）以及淬火（Cz-Si，[P]=1×10^{15}atoms/cm^3，[O_i]=1×10^{18}atoms/cm^3，[C]=1.5×10^{17}atoms/cm^3）后 235℃时 Fe 在硅中的淀积动力学。700℃时的预退火处理时间标于图上。长时间退火 Fe 淀积动力学的迟滞可以用氧在高掺 C 的 Cz-Si 中同样的效应来解释（Ogino，1982）

另一则关于氧沉淀吸杂的信息来自高低掺杂碳 Cz-Si 淀积动力学的比较。文献中报道掺入碳后和两步退火后，得到高密度没有变形的氧淀积物和低密度二级球形缺陷（堆垛层错、位错）（Kanamori 和 Tsuya，1985；Hahn 等，1988）。人们猜测如果考虑碳是替位的小原子，这种现象是可以理解的。C 和 O 的共同淀积被认为减少了氧淀积物的应变，随之应变的减少，堆垛层错和位错也同样减少。

图 11-31 表示了 235℃退火时在掺碳量为 1.5×10^{17}的 Cz-Si 中 Fe 淀积动力学的结果。与无氧 FZ-Si 相比，淀积速率明显增加。而不像在低碳 Cz-Si 中，淀积速率强烈增加是在 700℃短期预退火期间发现的，同时该材料中氧也快速淀积。这结果再一次证实了关于氧淀积物作为金属淀积物成核点的结论。然而，在淀积动力学中有一决定性的不同点：在高掺杂 C 的 Cz 硅中，淬火时所有的铁都可以留在填隙位，与低温淀积动力学无关。而在低掺 C 的 Cz-Si 中，甚至在冷却期间就发生了高淀积密度的氧淀积。这样，在高掺 C 材料中需要金属杂质的高度过饱和来形成金属淀积物。所以认为在低掺 C 的 Cz-Si 中，正是氧淀积物的应变场减少了金属杂质的临界过饱和度，并且稍微过冷情况下就可能淀积。这样当金属杂质具有足够的流动能力可以扩散出洁净区，允许在较高的温度下产生沉淀，因此氧淀积物的应变场对有效内吸杂是必需的。

11.5.3 磷扩散吸杂和其它外部吸杂技术

11.5.3.1 弛豫引起的吸杂

除内吸杂外，外吸杂在器件制造过程中用为防护，使之不受金属玷污。从器件工艺一开始，外吸杂就非常有效，而内吸杂却需要低温步骤来形成氧淀积物。

· p. 581 ·

外吸杂层主要在晶片背面的下表面层产生。除了各种不同类型的损伤（机械划伤，激光辐照，离子注入），生长多晶硅膜或扩散高浓度磷都已实现。

最近报道的关于 C 注入（Wong 等，1988）后的接近晶片正面的外吸杂或硅衬底和硅外延生长层之间生长 GeSi 合金层（Salih 等，1985）等的初步结果。尽管在前者的工艺中，埋层中的吸杂位置还没有确定，在后者的工艺失配位错网络促使了 GeSi 合金与 Si 间晶格失配产生的应力得到释放。

从内吸杂机理而论，可推断对填隙位杂质在大多数外吸杂技术中也是通过弛豫机理

操作。机械损伤产生了高密度堆垛层错和位错，在金属杂质过饱和之后，会形成金属淀积物。将位错和堆垛层错的吸杂效率的结论应用到外吸杂是非常困难的，因为除了这些长缺陷外，还有损伤产生了应变场。这个应变场被认为对金属淀积成核有帮助。

多晶硅淀积在晶片背面，在后续的退火期间，再结晶时形成晶界和位错。它们的密度与热处理的细节有关。根据 Falster(1989)，多晶硅膜的和机械损伤后的堆垛层错对吸杂填隙式杂质的功效是相似的：吸杂效率不能通过长时间扩散退火来改善，证明了弛豫引起吸杂。在 Ni 被 GeSi 合金的失配位错网络吸杂的情况中(Lee 等人，1990)表示 Ni 淀积物大小和密度与温度有关，与退火时间无关，再一次证实了位错造成的弛豫引起吸杂。

11.5.3.2 磷扩散吸杂，分凝引起吸杂和注入引起吸杂

关于外吸杂的最后一节主要介绍磷扩散吸杂(PDG)，它不仅仅表现出所有外吸杂技术中的最高效率，而且对填隙金属杂质的吸杂机理也是独特的，是目前所知分凝引起吸杂和注入引起吸杂机理同时操作的唯一技术。

在 900℃以上的磷扩散可获得厚度小于 1μm，掺 P 浓度大于 $10^{20}cm^{-3}$的浓 P 层，又称为吸杂层。它是通过淀积一层磷硅玻璃(PSG)到晶片背面上得到的。P 的活度依赖于温度、气流和气体组分的体积百分比。气体为 N_2，O_2 和 $POCl_3$(Negrini 等，1975)。

高分辨率的电子显微镜表明除了磷在替代位，SiP 粒子也可能延伸到硅中。Bourret 和 Schröter(1984)得出结论，因为 Si 在 SiP 中的原子密度较低，产生了 Si 自填隙的大原子，其中部分直接流向 Si/PSG 界面并促使那里的硅外延生长。因此，可想象有三种不同的 PDG 机理：

• p. 582 •

(1) 弛豫引起吸杂。

(2) 分凝引起吸杂是由于掺 P 硅中的溶解度增加(参见 11.3 节)或由于一个新的含金属相的稳定化导致。

(3) 注入引起吸收和 Si 自填隙原子流有关。

吸杂之后发现，磷玻璃层中的金属杂质可忽略不计(Kühnapfel，1990)，从外扩散剖面图的报道令人信服地证明了 PDG 不是弛豫吸杂的(Gilles，1987)。这样在高温处理期间吸杂就产生了。以致于退火时间越长，体内残余钴污越小。内部吸杂和所有弛豫吸杂技术中所观察到的在退火时杂质再发射即使发生，但也极慢。

11.3.2 节中表明目前已研究的所有 3d 元素在掺 P 硅中溶解度都增加，这是由于部分贡献来自费米能级的漂移。带负电点缺陷的溶解度增加，溶解度增加的另一个原因是在两个溶剂 M_s和 P 间形成了配对。因为在吸杂层中，我们涉及一个 Si-M P 三元系统，虽然 M_xP_y 相的稳定化或三元相都可以导致晶片中溶解度减小，从而有助于 PDG。然而，在吸收层中从未验明过这种相。

对铜，Meek 等(1975)从卢瑟福背散射和沟道效应实验中推断，在高掺磷硅中，大百分率的 Cu 占据替代位，并得出 PDG 的发生是带负电的替位铜和铜与磷配对从而使铜的溶解度增加。

• p. 583 •

把这种模型应用到在本征硅中溶解度很低的 3d 元素如 Co 中，可以从 11.3 节所提供

的结果中计算出吸杂层中 920℃，钴在硅晶片中的溶解度 1×10^{14} 增加到大约 1×10^{16} cm^{-3}，应该是费米能级的漂移的结果，并且磷作为第二溶质存在。然而，Kühnapfel 等（1986）报道了超出此估计值 100 多倍的 Co 浓度则为另外有一附加吸杂机制在起作用提供了证据。

Co 在吸杂层中的积累表示在图 11-32 中，值得注意的是电活性磷的浓度曲线中出现一个平台，这是由于辅助吸杂导入引起的。（Schröter 和 Kühnapfel，1989，1990）。关于对引起产生这一吸杂的机制的另一个有趣特点是将在开头 35nm 吸杂层内测得的钴浓度和 PSG 层生长速率（v_{PSG}）作为吸收效率的函数，见图 11-33（Kühnapfel 和 Schröter，1990）。由图可见，（v_{PSG}）一到临界值吸杂效率就突然增加，这被认为是自填隙注入速率对辅助吸杂有关的一个额外证明。

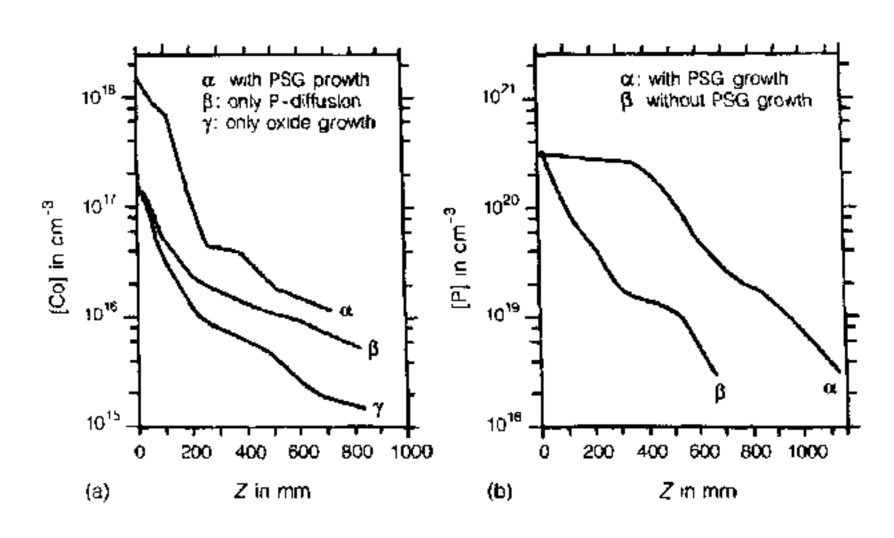


图 11-32 不同边界条件的钴（a）和磷（b）的浓度分布，其它参数保释不变，$T=920$℃，$t=108$min。在磷浓度平台上发现总有注入引起的吸杂（曲线 α）发生

提出来解释注入引起吸杂的模型的基础是根据 70 年代提出的理论概念，这些理论概念描述了辐射引起的不稳定相，溶质的重新分布和淀积（Wiedersich 等，1977；Martin，1978）。辐照下产生的空位和填隙位数目相等。它们可能会相互反应或与溶质形成复合物或把一种溶质形态从一种变成另一种；它们也可能迁移到点缺陷沉阱象位错、堆垛层错、表面或析出物/基体界面并消失在那里。

在一种简化的模型中，Martin（1978）考虑了点缺陷流对溶质原子的影响，他的模型的基本思想可以总结为二个假设：

（1）点缺陷流（向点缺陷沉阱）导致了溶质原子流。

（2）当沉阱中溶质浓度超出无辐射下溶剂中溶质的溶解度 $[M]_{eq}$，沉阱中会出现新相。

第一个假设已被不可逆过程的热力学基本原理所证实，第二个假设不明确，因为点缺陷的过饱和会影响两种相之间的平衡。确实，当两种点缺陷流到达两种相的界面时，这两种相各自在那儿产生了一个溶质的浓度梯度，这种假设的不相容性发生。因此必须记住在研究的例子中，这种模型的定量公式必须仔细校验。

• p. 584 •

PDG 期间点缺陷流不是由辐照驱动，而是硅自填隙位 Si_I 的注入驱动。点缺陷流从 PSG/Si 界面产生，如果磷的活性足够大可以生长成 SiP，也从SiP/Si界面产生（Bourrent 和 Schröter，1984）。自填隙的沉阱是堆垛层错，并且根据 TEM 图像（见 11-34 图），也包括那些包围在 SiP 粒子周围的 PSG/Si 界面（Bourrent 和 Schröter，1984；Ourmazd 和 Schröter，1984）。

自填隙流通过踢出反应：$Si_i + M_s \rightleftharpoons M_i$ 与替代位的 3d 元素结合，但不是直接与填隙金属原子结合。因此，吸杂层中的高掺杂 P 导致$[M_s]_{eq}$的急剧增加是这种结合有效的先决条件。

M 流由两项组成：一是与[M]梯度成正比的扩散流，二是与[M]和自填隙流成正比例的漂移流（Schröter 和 Kühnapful，1989）。溶质漂移流直接流向沉阱，因为 M 作为一种填隙物质迁移，且扩散流是从沉阱直接流出。两者间的平衡在沉阱中产生了浓度$[M]_{sink}$，根据 Martin 模型的第二条假设，一旦$[M]_{sink} > [M]_{eq}$，金属原子就淀积出来。

提出的模型中重要的论点之一是预言辅助吸杂将可导致硅化物形成。确实，掺镍和铁晶片的磷扩散吸杂后，用 TEM 在吸杂层分别观察到了 $NiSi_2$ 和 $FeSi_2$ 粒子（Ourmazd 和 Schröter，1984，1985）。在掺钴硅中局部 Mössbauer 谱揭示了吸收层中有四极电子偶对（Shaikh 等，1985）。它与非常薄的 $CoSi_2$ 晶片有暂时性关系（Utzig，1988；Schröter 和 Kühnapful，1989；见 11.4.2.1 节）。这个鉴定依赖于比较掺钴晶片高温淬火后观察到的谱线参数。

• p. 585 •

模型提出的第二个重要论点是预言，当临界的自填隙流即临界的注入率达到时，这个注入率确实已经观察到时（见 11-33 图），硅化物开始形成也就是辅助吸杂开始发生（Kühnapful 和 Schröter，1990），尽管这些迹象很明显，但注入引起吸杂机理的直接证据仍然缺乏。

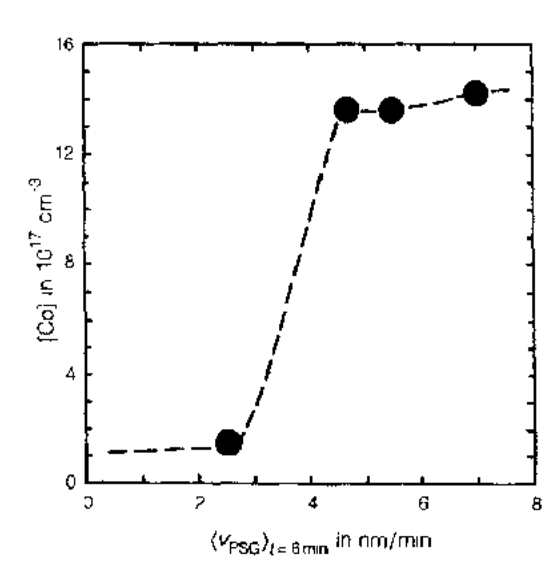


图 11-33　PSG/Si 界面下 35nm 内的钴浓度分布，PDG 在 920℃下处理 6 分钟，即以 PSG 平均生长速率 (v_{PSG}) 长 6 分钟。总淀积 P 量 Q 与电活性 P 量 Q_{el} 之比 $Q/Q_{el} = 2.3$（Negrini 等，1975）

11.6　总结和展望

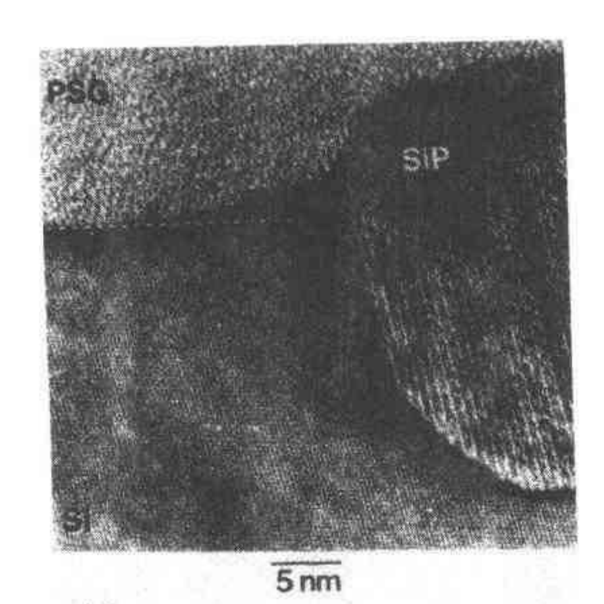
这章我们大致描述了硅中 3d 过渡元素的高温特性，研究了本征硅和非本征硅中这些元素的溶解度与扩散率。在本征硅中所有的 3d 原子主要溶解在四面体的填隙位，意味着 $[M_i]_{eq} > [M_s]_{eq}$。对 Mn_i，Fe_i 和 Co_i，主要形态的电荷态测定得出是 $M_i^{(0)}$，这意味着对它们来说 $[M_i^{(0)}]_{eq} > [M_i^{(+)}]_{eq}$，几乎所有的 3d 元素的溶解度数据是有效的，然而在某些情况（如 Ni）中，由于未知的边界条件，它们的热力学解释仍不肯定。

对 1100K 以下的温度，填隙 Mn，Fe，Co

和 Cu 显示为施主，而替代形态是多重受主。因此在 n 型非本征硅中在这个温度范围内有$[M_s]_{eq}>[M_i]_{eq}$。对 Mn_i，Fe_i 和 Co_i，1100K 以上施主能级向价带的强烈移动，表明从低温到高温原子配位的转变。

与金属系统的一般溶解度相比，Ti_i，Mn_i，Co_i，Ni_i 和 Cu_i 的分溶解焓都非常大(1.5—2.1eV)。Co_i，Ni_i 和 Cu_i 是硅中迁移焓小于 0.5eV 的扩散度最快的金属杂质。对轻一点的 3d 元素，扩散系数减小，$H_M^{(m)}$增大，Ti_i 时已达到大约 1.8eV。

这个体系和重的 3d 元素的填隙扩散系数的绝对值曾经用一个简单的硬球模型来解释，四面体和六面体填隙位间的弹性能差别被认为是对扩散的迁移焓的主要贡献，相比于 3d 原子在填隙位的弹性能量仅仅是溶解焓的一小部分，目前，硅中 3d 原子的各方面的问题如何能合并为一个简单概念已成为一个公开的问题。



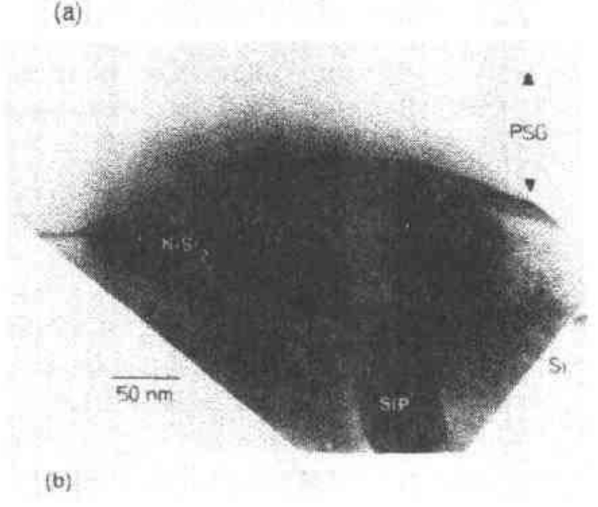


图 11-34 (a)硅中 SiP 粒子附近的 PSG/Si 界面晶格图像。请注意 SiP 粒子的突出以及粒子处的 PSG/Si 界面。未被干扰的 PSG/Si 界面以点线示出。(b)PSG/Si 界面的亮场 TEM 图像显示一个 SiP 粒子和一个被确认为 $NiSi_2$ 的沉淀(由 Ourmazd 和 Schröter 提供，1985)

涉及到快速扩散 3d 元素钴、镍和铜的淀积行为，现在有以下详细的知识，即不同实验条件的沉淀结构形貌和组成的知识。我们已看到这些杂质的淀积与具有强大驱动力的系统如何向热平衡弛豫的普通问题紧密联系。钴和镍的淀积物形态和铜的非本征堆垛层错类缺陷与动力学争论有联系，也就是说这些形态仅仅是作为自由能快速衰减的一个工具。最大能量衰减率的概念(起始由 Bené 引入，1987，用来描述金属-硅扩散对中的金属硅化物成核过程)可能被看作处理深过饱和溶液弛豫的第一步尝试，这个相当定性的描述应该作为更多预测方法发展的基本点。

• p. 586 •

有证据证明金属硅化物淀积物可能强烈影响硅的电学特性，模拟这个许多粒子系统的电学性能和决定他们与淀积物结构特性的关系是对将来研究任务的一个挑战。

3d 过渡元素的热力学和输运特性的基本知识被用来解释吸杂问题，也就是说这些杂质如何能从器件有源区移走以提高器件性能的问题。根据支配他们的不同机理，吸杂技术分为弛豫引起的吸杂，分凝引起的吸杂和注入引起的吸杂。对填隙溶解的 3d 过渡元素，弛

豫引起吸杂对内吸杂以及其它外吸杂技术类型来说是最主要的。磷扩散吸杂被鉴定为其它吸杂机制。我们把这种唯象分类作为微观模型的先决条件，这些模型的发展将允许人们评价，特别是对于工艺温度、时间有关的吸杂效率并决定内吸杂和外吸杂的相互作用。

11.7 致　谢

作者十分感谢 P. Haasen 教授，H. Hedemann，K. Graff 博士，A. Koch 对本章的关键性的评论。G. Borcardt 教授和 H. Feichtinger 在 11.2 节中有益的评论和 K. Heisig 准备的插图。

11.8 参考文献

Augustus, P. D. (1983 a), *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 67*, 229.

Augustus, P. D. (1983 b), in: *Proc. Electrochem. Soc. 'Defects in Silicon'*. Pennington: The Electrochemical Society, p. 414.

Augustus, P. D., Knights, J., Kennedy, L. W. (1980), *J. of Microscopy 118*, 315.

Bakhadyrkhanov, M. K., Zainabidov, S., Khamidov, A. (1980), *Sov. Phys. Semicon. 14*, 243.

Baumann, F. H., Schröter, W. (1991), *Phys. Rev. B43*, 6510.

Beeler, F., Anderson, O. K., Scheffler, M. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55*, 1498.

Bendik, N. T., Garnyk, V. S., Milevskii, L. S. (1970), *Sov. Phys. Solid State 12*, 150.

Bené, R. W. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 1826.

Bentini, G. G., Nipoti, R., Armagiati, A., Berti, M., Drigo, A. V., Cohen, C. (1985), *J. Appl. Phys. 57*, 270.

Bergholz, W. (1983), *Physica 116 B*, 312.

Binns, M. J., Brown, W. P., Wilkes, J. G., Newman, R. C., Livingston, F. M., Messoloras, S., Stewart, R. J. (1983), *Appl. Phys. Lett. 42*, 525.

Binns, M. J., Brown, W. P., Wilkes, J. G. (1984), *J. Phys. C17*, 6253.

Bourret, A. (1986), in: *Oxygen, Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Crystalline Silicon:* Mikkelsen, Jr., J. L., Pearton, S. J., Corbett, J. W., Pennycook, S. J. (Eds.). Pittsburg: Materials Research Society, pp. 223–240.

Bourret, A., Schröter, W. (1984), *Ultramicroscopy 14*, 97.

Broniatowski, A. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 3074.

Broniatowski, A., Haut, C. (1990), *Phil. Mag. Lett. 62*, 407.

Cerofolini, F., Ferla, G. (1981), in: *Semiconductor Silicon:* Huff, H. R., Kriegler, J., Takeishi, Y. (Eds.). Pennington: The Electrochemical Society, p. 724.

Cerva, H. (1991), *Proc. 7th Internat. Conf. of Def. in Semic.*, Oxford.

Cerva, H., Wendt, H. (1989 a), *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 100*, 587.

Cerva, H., Wendt, H. (1989 b), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 138*, 533.

Chen, J. W., Milnes, A. G., Rohatgi, A. (1979), *Solid State Electron. 22*, 801.

Chen, M. C., Silvestri, V. J. (1982), *J. Electrochem. Soc. 129*, 1294.

Cherns, D., Anstis, G. R., Hutchinson, J. L., Spence, J. C. H. (1982), *Phil. Mag. A46*, 849.

Colas, E., Weber, E. R. (1986), *Appl. Phys. Lett. 48*, 1371.

Corbett, J. W., Deak, P., Lindström, J. L., Roth, L. M., Snyder, L. C. (1989), *Mater. Sci. Forum 38–41*, 579.

Cullis, A. G., Katz, L. E. (1974), *Phil. Mag. 30*, 1419.

Das, G. (1972), *J. Appl. Phys. 44*, 4459.

Dash, W. C. (1956), *J. Appl. Phys. 27*, 1193.

d'Heurle, F. M., Gas, P. (1986), *J. Mat. Res. 1*, 205.

Dorward, R. C., Krikaldy, J. S. (1968), *Trans. AIME 242*, 2055.

Ehrenberg, W. (1950), *Proc. Phys. Soc. London 63 A*, 75.

Falster, R. (1989), in: *Gettering and Defect Engineering in the Semiconductor Technology:* Kittler, M. (Ed.). Vaduz, Liechtenstein: Sci. Tech. Publ., p. 13.

Falster, R., Bergholz, W. (1990), *J. Electrochem. Soc. 137*, 1548.

Gilles, D. (1987), Thesis, Göttingen.

Gilles, D., Bergholz, W., Schröter, W. (1986), *J. Appl. Phys. 59*, 3590.

Gilles, D., Schröter, W., Bergholz, W. (1990 a), *Phys. Rev. B41*, 5770.

Gilles, D., Weber, E. R., Hahn, S. K. (1990 b), *Phys. Rev. Lett. 64*, 196.

Gilles, D., Weber, E. R., Hahn, S. K., Monteiro, O. R., Cho, K. (1990c), in: *Semiconductor Silicon 1990:* Huff, H. R., Barraclough, K. G., Chikawa, J.-I. (Eds.). Pennington: Electrochemical Society, p. 697.

Goldschmidt, B. M. (1928), *Z. Phys. Chem. 133*, 397.

Graff, K. (1983), in: *Aggregation of Point Defects in Silicon:* Sirtl, E., Goorissen, J. (Eds.). Pennington: The Electrochemical Society, p. 121.

Graff, K. (1986), in: *Semiconductor Silicon:* Huff, H. R., Abe, T., Kolbesen, B. (Eds.). Pennington: The Electrochemical Society, p. 751.

Graff, K. (1991), *Metal Impurities in Silicon Device Fabrication*. Heidelberg: Springer Verlag, in press.

Graff, K., Hefner, H. A., Pieper, H. (1985), *Mat. Res. Symp. Proc. Vol. 36*, 19.

Graff, K., Hefner, H.-A., Hennerici, W. (1988), *J. Electrochem. Soc. 135*, 952.

Haasen, P. (1978), *Physical Metallurgy*. Cambridge: Cambridge University Press.

Hahn, S., Arst, M., Ritz, K. N., Shatas, S., Stein, H. J., Rek, Z. U., Tiller, W. A. (1988), *J. Appl. Phys. 64*, 849.

Hall, J. J. (1967), *Phys. Rev. 161*, 756.

Hall, R. N., Racette, H. (1964), *J. Appl. Phys. 35*, 379.

Ham, F. S. (1958), *J. Phys. Chem. Solids 6*, 335.

Hansen, M., Anderko, K. (1958), *Constitution of Binary Alloys*. New York: McGraw-Hill.

Hill, D. E. (1981), in: *Semiconductor Silicon 1981:* Huff, H. R., Kriegler, R. J., Takeishi, Y. (Eds.). Pennington: The Electrochemical Society, p. 354.

Hocine, S., Mathiot, D. (1988), *Appl. Phys. Lett. 53*, 1269, 1989, and *Mat. Science Forum (Trans. Tech.) 38–41*, 725.

Honda, K., Ohsawa, A., Toyokura, N. (1984), *Appl. Phys. Lett. 45*, 270.

Honda, K., Ohsawa, A., Toyokura, N. (1985), *Appl. Phys. Lett. 46*, 582.

Honda, K., Nakanishi, T., Ohsawa, A., Toyokura, N. (1987), *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 87*, 463.

Hrostowski, H. J., Kaiser, R. H. (1959), *J. Phys. Chem. Solids 9*, 214.
Hu, S. M. (1981), *J. Appl. Phys. 52*, 3974.
Isobe, T., Nakashima, H., Hashimoto, K. (1989), *Jpn. J. Appl. Phys. 28*, 1282.
Kanamori, M., Tsuya, H. (1985), *J. Appl. Phys. 24*, 557.
Keating, P. N. (1966), *Phys. Rev. 145*, 637.
Keller, R., Deicher, M., Pfeiffer, W., Skudlik, H., Steiner, D., Wichert, Th. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 2023.
Kitagawa, H., Hashimoto, K. (1977), *Jpn. J. Appl. Phys. 16*, 173.
Kitagawa, H., Nakashima, H. (1987), *Phys. Stat. Sol. (a) 102*, K25.
Kitagawa, H., Nakashima, H. (1989), *Jpn. J. Appl. Phys. 28*, 305.
Kittler, M., Lärz, J., Seifert, W., Seibt, M., Schröter, W. (1991), *Appl. Phys. Lett. 58*, 911.
Kola, R. R., Rozgonyi, G. A., Li, J., Rogers, W. B., Tan, T. Y., Bean, K. E., Lindberg, K. (1989), *Appl. Phys. Lett. 55*, 2108.
Kolbesen, B. O., Bergholz, W., Wendt, H. (1989), in: *Materials Science Forum:* Ferenczi, G. (Ed.). Aedermannsdorf: TransTech. Publ. Vol. 38–41, p. 1.
Kühnapfel, R. (1990), Thesis, Göttingen.
Kühnapfel, R., Schröter, W. (1990), in: *Semiconductor Silicon 1990:* Huff, H. R., Barraclough, K. G., Chikawa, Y.-I. (Eds.). Pennington: The Electrochemical Society, p. 651.
Kühnapfel, R., Schröter, W., Gilles, D. (1986), in: *Materials Science Forum:* von Barderleben, H. J. (Ed.). Aedermanndorf: TransTech. Publ. Vol. 10–12, p. 151.
Lee, D. M., Maher, D. M., Shimura, F., Rozgonyi, G. A. (1990), in: *Semiconductor Silicon 1990:* Huff, H. R., Barraclough, K. G., Chikawa, J.-I. (Eds.). Pennington: The Electrochemical Society, p. 639.
Lemke, H. (1981), *Phys. Stat. Sol. (a) 64*, 549.
Lemke, H. (1983), *Phys. Stat. Sol. (a) 76*, 223.
Lescronier, D., Paugam, J., Pelous, G., Richou, F., Salvi, M. (1981), *J. Appl. Phys. 52*, 5090.
Liehr, M., Bronner, G. B., Lewis, J. E. (1988a), *Appl. Phys. Lett. 52*, 1892.
Liehr, M., Dallaporta, H., Lewis, J. E. (1988b), *Appl. Phys. Lett. 53*, 589.
Lien, C. D., Nicolet, M.-A., Lau, S. S. (1984), *Appl. Phys. A 34*, 249.
Livingston, F. M., Messoloras, S., Newman, R. C., Pike, B. C., Stewart, R. J., Binns, M. J., Brown, W. P., Wilken, J. G. (1984), *J. Phys. C 17*, 6263.
Ludwig, G. W., Woodbury, H. H. (1962), *Solid State Physics 13*, 223.
Marioton, B. P. R., Gösele, U. (1988), *J. Appl. Phys. 63*, 4661.
Martin, G. (1978), *Phil. Mag. A 38*, 131.
Maurice, J. L., Colliex, C. (1989), *Appl. Phys. Lett. 55*, 241.
Meek, R. L., Seidel, T. E. (1975), *J. Phys. Chem. Solids 36*, 731.
Meek, R. L., Seidel, T. E., Cullis, A. G. (1975), *J. Electrochem. Soc. 112*, 786.
Mets, E. J. (1965), *J. Electrochem. Soc. 112*, 420.
Mikkelsen, J. C. (1982a), *Appl. Phys. Lett. 41*, 671.
Mikkelsen, J. C. (1982b), *Appl. Phys. Lett. 40*, 336.
Murarka, S. P. (1983), in: *Silicides for VLSI Application*. Orlando: Academic Press.
Nabarro, F. R. N. (1940), *Proc. Roy. Soc. A 175*, 519.
Nahashima, H., Hashimoto, K. (1991), *J. Appl. Phys. 69*, 1440.
Negrini, P., Nobili, D., Solmi, S. (1975), *J. Electrochem. Soc. 122*, 1254.
Nes, E. (1974), *Acta Metall. 22*, 81.
Nes, E., Washburn, J. (1971), *J. Appl. Phys. 42*, 3562.
Nes, E., Lunde, G. (1972), *J. Appl. Phys. 43*, 1835.
Nes, E., Washburn, J. (1973), *J. Appl. Phys. 44*, 3682.
Ogino, M. (1982), *Appl. Phys. Lett. 41*, 847.
Ourmazd, A., Schröter, W. (1984), *Appl. Phys. Lett. 45*, 781.
Ourmazd, A., Schröter, W. (1985), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 36*, 25.
Pearton, J., Corbett, J. W., Sliv, T. S. (1987), *Appl. Phys. A 43*, 153.
Pearton, J., Stavola, M., Corbett, J. W. (1989), *Mater. Sci. Forum:* Ferenczi, G. (Ed.). Aedermannsdorf: TransTech. Publ. Vol. 38–41, p. 25.
Picker, C., Dobson, P. S. (1972), *Crystal Lattice Defects 3*, 219.
Pomerantz, D. (1967), *J. Appl. Phys. 38*, 5020.
Pond, R. C. (1984), in: *Polycrystalline Semiconductors:* Harbeke, G. (Ed.). Berlin: Springer Verlag (1985), p. 27.
Prescha, Th., Zundel, T., Weber, J., Prigge, H., Gerlach, P. (1989), *Mater. Sci. Eng. B4*, 79.
Reiss, H., Fuller, C. S., Morin, F. J. (1956), *Bell Syst. Techn. J. 35*, 535.
Rubloff, G. W., Hofmann, K., Liehr, M., Young, D. R. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 2379.
Salih, A. S., Kim, H. J., Davies, R. F., Rozgonyi, G. A. (1985), *Appl. Phys. Lett. 46*, 419.
Schnegg, A., Prigge, H., Grundner, M., Hahn, P. D., Jacob, H. (1988), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 104*, 291.
Schröter, W., Kühnapfel, R. (1989), in: *Point and Extended Defects in Semiconductors:* Benedek, G., Cavallini, A., Schröter, W. (Eds.). NATO ASI Series B *202*. New York: Plenum Press, p. 95.
Schröter, W., Kühnapfel, R. (1990), *Appl. Phys. Lett. 56*, 2207.
Seeger, A., Chik, K. P. (1968), *Phys. Stat. Sol. 29*, 455.
Seibt, M. (1990), in: *Semiconductor Silicon 1990:* Huff, H. R., Barraclough, K. G., Chikawa, Y. I. (Eds.). Pennington: The Electrochemical Society, p. 663.
Seibt, M. (1991), in: *Proc. of the 4th Intern. Autumn Meeting on Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology – Solid State Phenomena:* Kittler, M. (Ed.). Vaduz: Sci-Tech. Publ., in press.
Seibt, M., Graff, K. (1988a), *J. Appl. Phys. 63*, 4444.
Seibt, M., Graff, K. (1988b), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 104*, 215.

Seibt, M., Schröter, W. (1989), *Phil. Mag. A 59*, 337.
Seibt, M., Schröter, W. (1991), in: *Proc. of the 4th Intern. Autumn Meeting on Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology – Solid State Phenomena:* Kittler, M. (Ed.). Vaduz: Sci-Tech. Publ., in press.
Seidel, T. E., Meek, R. L., Cullis, A. G. (1975), *J. Appl. Phys. 46*, 600.
Shaikh, A. A., Schröter, W., Bergholz, W. (1985), *J. Appl. Phys. 58*, 2519.
Shepard, W. H., Turner, J. A. (1962), *J. Phys. Chem. Solids 23*, 1697.
Shimura, F. (1988), *Semiconductor Silicon Crystal Technology* (Academic Press, San Diego), p. 344.
Shimura, F., Tsuya, H., Kawamura, T. (1980), *J. Appl. Phys. 51*, 269.
Shimura, F., Tsuya, H., Kawamura, T. (1981), *J. Electrochem. Soc. 128*, 1579.
Shockley, W., Moll, J. L. (1960), *Phys. Rev. 119*, 1480.
Silcock, J. M., Tunstall, W. J. (1964), *Phil. Mag. 10*, 361.
Solberg, J. K. (1978), *Acta Cryst. A 34*, 684.
Solberg, J. K., Nes, E. (1978a), *J. Mat. Sci. 13*, 2233.
Solberg, J. K., Nes, E. (1978b), *Phil. Mag. A 37*, 465.
Stacy, W. T., Allison, D. F., Wu, T. C. (1981), in: *Semiconductor Silicon 1981:* Huff, H. R., Kriegler, R. J., Takeishi, Y. (Eds.). Pennington: The Electrochem. Soc., p. 354.
Struthers, J. D. (1956), *J. Appl. Phys. 27*, 1560.
Tan, T. Y., Gardner, E. E., Tice, W. K. (1977), *Appl. Phys. Lett. 30*, 175.
Tice, W. K., Tan, T. Y. (1976), *J. Appl. Phys. 28*, 564.
Tung, R. T., Gibson, J. M., Poate, J. M. (1983), *Phys. Rev. Lett. 50*, 429.
Utzig, J. (1988), *J. Appl. Phys. 64*, 3629.
Utzig, J. (1989), *J. Appl. Phys. 65*, 3868.
Utzig, J., Gilles, D. (1989), *Materials Science Forum:* Ferenczi, G. (Ed.). Aedermannsdorf: TransTech. Publ. Vol. 39–41, p. 729.
Van Vechten, J. A., Thurmond, C. D. (1976), *Phys. Rev. B 14*, 3539.
Wagner, R., Kampmann, R. (1991), in: *Materials Science and Technology, Vol. 5: Phase Transformation in Materials:* Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J. (Eds.). Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, p. 212.
Watkins, G. D., Corbett, J. W., McDonald, R. S. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, 7097.
Weber, E. R. (1983), *Appl. Phys. A 30*, 1.
Weber, E. R., Gilles, D. (1990), in: *Semiconductor Silicon 1990:* Huff, H. R., Barraclough, K. G., Chikawa, Y.-I. (Eds.). Pennington: The Electrochemical Society, p. 387.
Wendt, H., Cerva, H., Lehmann, V., Pamler, W. (1989), *J. Appl. Phys. 65*, 2402.
Wiedersich, H., Okamoto, P. R., Lam, N. Q. (1977), in: *Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials:* Bleiberg, M. L. (Ed.). New York: AIME, p. 801.
Wong, H., Cheung, N. W., Chu, P. K. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52*, 889.
Zener, C. (1952), in: *Imperfections of Nearly Perfect Crystals:* Shockley, W. (Ed.). New York: Wiley, p. 289.
Zhu, J., Diz, J., Barbier, D., Langner, A. (1989), *Materials Science and Engineering B4*, 185.
Zundel, T., Weber, J., Benson, B., Hahn, P. O., Schnegg, A., Prigge, H. (1988), *Appl. Phys. Lett. 53*, 1426.
Zunger, A. (1986), *Solid State Physics 39*, 275.

一般阅读资料

Benedek, G., Cavallini, A., Schröter, W. (Eds.) (1989), *Point and Extended Defects in Semiconductors*. NATO ASI Series B 202. New York: Plenum Press.
Frank, W., Gösele, U., Mehrer, H., Seeger, A. (1984), "Diffusion in Silicon and Germanium", in: *Diffusion in Crystalline Solids:* Murch, G. E., Nowick, A. S. (Eds.). Orlando: Academic Press, p. 64–142.
Graff, K. (1991), *Metal Impurities in Silicon Device Fabrication*. Heidelberg: Springer Verlag, in press.
Shimura, F. (1988), *Semiconductor Silicon Crystal Technology*. San Diego: Academic Press.
Weber, E. R. (1983), "Transition Metals in Silicon", *Appl. Phys. A 30*, 1.

索 引

（詹玟译 夏冠群校）